جمهورية العراق
وزارة التربية
المديرية العامة للمناهج

الكيمياء

CHEMISTRY

للصف السادس العلمي

الفرع التطبيقي

تنقيح
لجنة متخصصة في وزارة التربية

الطبعة التاسعة المنقحة
١٤٤٣ هـ / ٢٠٢١ م

المشرف العلمي على الطبع: خلود مهدي سالم

المشرف الفني على الطبع: ياسر منذر محمد سعيد

الموقع والصفحة الرسمية للمديرية العامة للمناهج

www.manahj.edu.iq

manahjb@yahoo.com

Info@manahj.edu.iq





الفهرس

مقدمة

يمثل كتاب الكيمياء – للصف السادس العلمي الفرع التطبيقي الحلقة الاخيرة في سلسلة كتب الكيمياء للمرحلة الثانوية – بمستويها المتوسط والاعدادي، وقد بذلت اللجنة المكلفة بتنقيح هذا الكتاب جهداً لتنفيذ مانصت عليه الاهداف والمفردات بشأن الآتي :–

اولاً : ان يكون محتوى الكتاب صلةً مباشرة وثقى بين مناهج الكيمياء في المرحلة الثانوية ومثيلاتها في المرحلة الجامعية الاولية بشتى الفروع. بما تضمنه الكتاب من نظريات ومبادئ حديثة. وتطبيقات عملية ورياضية لمعظمها.

ثانياً : متابعة النمو التدريجي لمحتوى المفردة علمياً وتربوياً مع النمو الانفعالي والمعرفي للطالب منذ الصف الاول المتوسط مروراً بالسنوات اللاحقة وما رافقها من تراكم لخزين احتياطي من المعلومات الكيميائية المتجددة.

ثالثاً : دقة التنسيق في المعلومات الموازنة والمقاربة مع العلوم الاخرى. سيما الفيزياء والرياضيات.. حيث التغيرات المتسارعة والتطور الناتج عن الاكتشافات والبحوث المتتالية يفرض دقة فائقة في التنسيق بين هذه العلوم.

رابعاً : التوسع الافقي في محتوى اغلب المفردات بما ينسجم وحاجات المجتمع بأسلوب لايدخل الملل في ذهن الطالب. وفي الوقت نفسه يشجع المدرس على فتح افاق جديدة امام الطلبة وتشويقهم لمتابعة جزء ولو بسيط من التقدم العلمي العالمي في الكيمياء عن طريق وسائل الاتصال الحديثة.

خامساً : تم الاكثار من الامثلة المحلولة والتمارين والاسئلة في نهاية الفصل ... املين من الاخوة المدرسين الابتعاد كلياً عن اقحام افكار علمية جديدة غير مطروقة ضمن الفصل في هذه المرحلة... تقليلاً للاجتهادات الفردية التي تنعكس سلباً على الطالب وسيما ضمن موضوعي الاتزان الكيميائي والايوني.. تيسيراً للطلبة في اجتياز مريح لهذه المرحلة الحرجة التي تمثل انعطافاً في حياة الطلبة وبعبارة اكثر تركيزاً: تأمل اللجنة من الاخوة المدرسين الأفاضل الاكتفاء بحدود مادة المنهج الرسمي المقرر.

سادساً : الجانب العملي تود اللجنة التأكيد على تعليم الطلبة على استخدام الادوات المختبرية والاجهزة الحديثة، لترسيخ الافكار والمفاهيم النظرية من جهة واشباع شوق الطالب بمتابعة النتائج العملية من جهة اخرى.

سابعاً : ان الكتاب بعد ان استكملت متطلبات الانجاز لايستغني ابداً عن اراء المدرسين من ذوي الخبرة واولياء امور الطلبة والاختصاصيين واساتذة الجامعة برفد الطبعات اللاحقة بما يرونه ملائماً لأستمرار تطوير الكتاب وتحديثه للنهوض بالعملية التربوية.

لذا تأمل اللجنة مخلصة موافاة المديرية العامة للمناهج في موقعها على شبكة الانترنت بكل مامن شأنه المساهمة الجادة برفع المستوى العلمي لمادة الكيمياء لطلبتنا الاعزاء....

ومن الله التوفيق

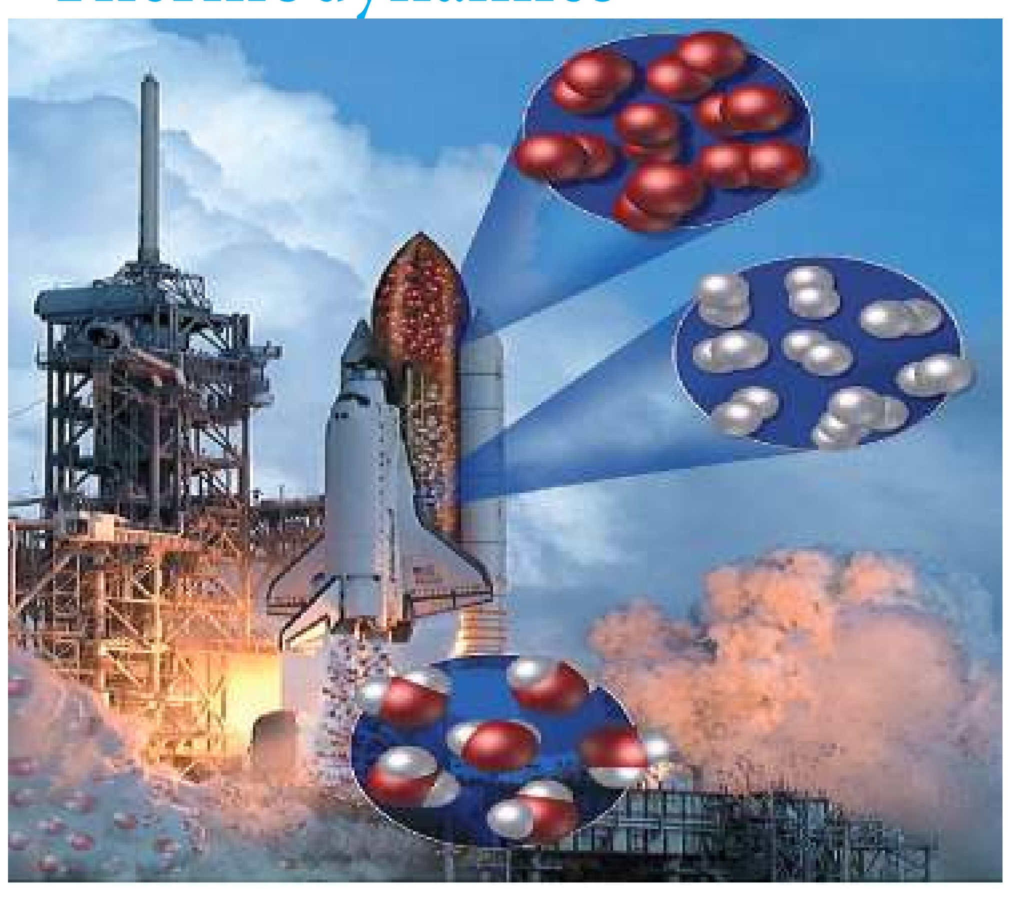
المؤلفون

الفصل الاول

1

الثرموداينمك

Thermodynamics



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يُعرِف علم الثرموداينمك ، الطاقة ، وحدات الطاقة ، النظام ، المحيط ، المجموعة ، انواع الانظمة .
- ☐ يتعرف على مصطلحات الحرارة ، السعة الحرارية ، الحرارة النوعية ، حرارة التفاعل المقاسة تحت ضغط ثابت .
- ☐ يتعلم ماذا تعني الانثالبي وما هي علاقتها مع حرارة التفاعل وهل هي دالة حالة من الخواص الشاملة ام المركزة وما هي وحداتها .
- ☐ يحدد هل ان التفاعل باعث للحرارة ام ماص للحرارة وربط هذا مع اشارة التغير في انثالبي التفاعل .
- ☐ يكتب المعادلة الحرارية مُحدَدَاً بشروط كتابتها ويبين اختلافها عن المعادلة الكيميائية .
- ☐ يميز بين انثالبي التفاعل القياسية وانثالبي التكوين القياسية وانثالبي الاحتراق القياسية ويتمكن من استخراج قيمها من بعضها .
- ☐ يتعرف على الطرق المستخدمة لحساب انثالبي التفاعل
- ☐ يميز بين العمليات التلقائية وغير التلقائية ويتعرف على دالة الانتروبي وطاقة كبس الحرة .
- ☐ يتعلم حساب انتروبي التفاعل القياسية من قيم الانتروبي المطلقة وحساب طاقة كبس الحرة للتفاعل القياسية من قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية .
- ☐ يفهم معادلة كبس ويبين طريقة استخدامها لمعرفه اتجاه سير التفاعلات الكيميائية بالاعتماد على قيم الانثالبي والانتروبي ، ويشتق علاقه تروتن .

1-1 مقدمة

تعرفنا في دراستنا السابقة على عدة انواع من الطاقة مثل الطاقة الحرارية والطاقة الكهربائية والطاقة الميكانيكية والطاقة الضوئية والطاقة النووية والطاقة الكيميائية . . .الخ ، ان هذه الانواع المختلفة من الطاقات تكون مخزونة في جميع المواد وتظهر عند تحولها من شكل الى آخر . يوحي الاختلاف في اشكال الطاقة ان كلاً منها قائم بحد ذاته ولا يوجد بينها علاقة ، الا ان هذا غير صحيح ، لانه تحت ظروف معينة يمكن تحويل الطاقة من شكل الى آخر .

الثرموداينمك علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية للاستفادة منها في عمل المحركات . يفسر علم الثرموداينمك ظواهر عديدة اهمها :

1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية .

2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة .

3- حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف .

4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها .

ومن ناحية اخرى ، لا يهتم علم الثرموداينمك بعامل الزمن الذي يستغرقه حدوث التفاعلات ، فهو ينبئ فقط فيما اذا كان تفاعل معين (او اي تغير بصورة عامة) قابل للحدوث او غير قابل للحدوث ، دون ان يبين سرعة حدوث هذا التغيير ، لان سرعة حدوث التفاعل من اهتمام علم الحركيات الذي درسناه في المرحلة الخامسة .

يمكن تقسيم الطاقة بشكل عام الى قسمين رئيسين هما الطاقة الكامنة (**Potential Energy**) والطاقة الحركية (**Kinetic Energy**) .

تشمل الطاقة الكامنة الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود . اما بالنسبة للطاقة الحركية فهي تشمل طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك وكذلك السيارات والطائرات والصواريخ وغيرها . فعلى سبيل المثال ، تتحول الطاقة الكامنة في الماء الى طاقة حركية اذا تمت حركة الماء من اعلى الشلال الى اسفله لان الطاقة الناتجة يمكن ان تدور المحرك لتوليد الطاقة الكهربائية . لذا ينص القانون الاول في علم الثرموداينمك على ان "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكلٍ الى آخر" .

2-1 وحدات الطاقة ودرجة الحرارة

ان الوحدات المستخدمة للتعبير عن الطاقة حسب النظام الدولي للوحدات (SI) هي الجول (Joule) ورمزه (J) ويعبر عنه حسب الاتي :

$$1\ J = 1\ kg\ .\ m^2 / s^2$$

حيث kg وحدة الكيلوغرام (kilogram) و m وحدة المتر (meter) و s وحدة الثانية (second).

تعرف الطاقة الحركية (KE) بانها تساوي حاصل ضرب نصف في الكتلة{m (kg)} في مربع السرعة {v (m / s)} .

$$KE = \frac{1}{2}\ m\ .\ v^2$$

فاذا تحرك جسم، كتلته 2 kg مسافة متر واحد 1 m خلال ثانية واحدة 1 s فانه سيمتلك طاقة حركية (KE) مقدارها 1 J.

$$KE = \frac{1}{2}\ (2\ kg)\ .\ (1\ m / s)^2 = 1\ kg\ .\ m^2 / s^2 = 1\ J$$

كما ان وحدات درجة الحرارة المستخدمة في الثرموداينمك هي الكلفن (K) وتحسب من درجة الحرارة بالوحدات السيليزية $^{\circ}C$ باستخدام العلاقة المعروفة الاتية :

$$T\ (K) = t\ (^{\circ}C) + 273$$

هل تعلم

ان كل دقة قلب تستهلك 1 J من الطاقة.

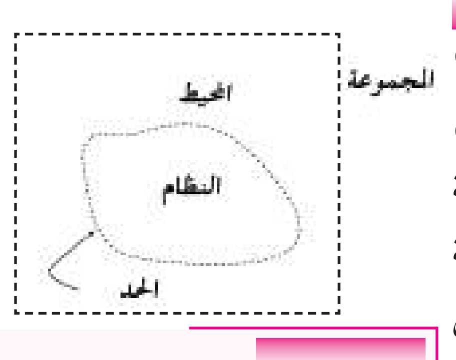
انتبه !

يجب التفريق بين وحدة المتر (m) و الكتلة (m)

3-1 بعض المصطلحات الثرموداينمكية

من اهم المصـــــطلحات الثرموداينمكية هو النظام (System) الثرموداينمكي والذي هو عبارة عن جزء معين من الكون (نهتم بدراسته يتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية وكيميائية محدودة داخل حدود معينة (Boundaries) قد تكون حقيقية او تخيلية اما ما تبقى خارج هذه الحدود فيسمى بالمحيط (Surronding). يسمى النظام والمحيط بالكون (Universe) ولكننا سنطلق عليهما بالمجموعة :

المجموعة = النظام + المحيط



مخطط للنظام والمحيط والمجموعة.

وقد توجد علاقة بين النظام والمحيط وحسب هذه العلاقة يمكن تقسيم النظام الى ثلاثة انواع وهي :

1- النظام المفتوح Open System

يكون النظام مفتوحاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط . مثال ذلك ، اناء معدني يحتوي على ماء مغلي ، فانه يلاحظ ان مادة النظام ، وهي الماء تتصاعد على شكل بخار الى المحيط ، كما ان حرارة الماء (طاقته) تتسرب الى المحيط ايضاً .

2- النظام المغلق Closed System

يكون النظام مغلقاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتغيير كمية مادة النظام . فإذا تم اغلاق الاناء المعدني المذكور اعلاه باحكام ، فسوف تتسرب حرارة الماء في هذه الحالة الى المحيط بينما تبقى كمية الماء (مادة النظام) ثابتة .

3- النظام المعزول Isolated System

ويكون النظام معزولاً اذا كانت حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة والطاقة مع المحيط اي ان النظام لا يتأثر ابداً بالمحيط ، مثال ذلك ، الترموس ، حيث انه يحفظ حرارة النظام ومادته من التسرب للمحيط .

وتسمى المتغيرات الفيزيائية للنظام ، التي من الممكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولات المادة او المواد الموجودة في النظام و الحالة الفيزيائية للمواد والحجم والضغط ودرجة الحرارة بخواص النظام .



انواع الانظمة في الثرموداينمك

4-1 الحرارة Heat

تُعَدُّ الحرارة احد أشكال الطاقة الشائعة في حياتنا اليومية ونرمز للحرارة بالحرف (q)، والحرارة هي انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين، درجة حرارتهما مختلفة، اما درجة الحرارة فهي مقياس للطاقة الحرارية. تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة لجسم ما طردياً مع التغير في درجات الحرارة. ويرمز للتغير بالرمز (Δ) الذي يوضع قبل رمز الدالة المتغيرة. فالتغير في درجة الحرارة يكون على الصورة الآتية :

$$\Delta T = T_f - T_i$$

حيث T_f درجة الحرارة النهائية (f من **final** وتعني نهائي)، و T_i درجة الحرارة الابتدائية (i من **initial** وتعني ابتدائي)، لذا فالتناسب بين الحرارة (q) والتغير في درجة الحرارة يمكن كتابته على الصورة الآتية:

$$q \propto \Delta T \qquad (1)$$

ويحول التناسب الى مساواة بضرب ΔT بثابت تناسب يدعى السعة الحرارية C:

$$q = C.\ \Delta T \qquad (2)$$

وتعرف السعة الحرارية (**Heat capacity**) بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة m مقدره بالغرام {m (g)} من اي مادة درجة سيليزية واحدة ووحدتها هي (J / ˚C). وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية (ς) (**Specific heat**) بالعلاقة الآتية:

$$C = \varsigma \times m \qquad (3)$$

اما الحرارة النوعية فتعرف على انها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة غرام واحد (1 g) من اي مادة درجة سيليزية واحدة، وحدة الحرارة النوعية هي (J / g . ˚C). وبتعويض قيمة C من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على العلاقة الاتية:

$$q\,(J) = \varsigma\,(J / g\,.\,^{\circ}C) \times m(g) \times \Delta T(^{\circ}C)$$

يوضح الجدول (1-1) قيم الحرارة النوعية لبعض المواد.

الجدول 1-1

قيم الحرارة النوعية لبعض المواد عند درجة حرارة (25 ˚C)

المادة	الحرارة النوعية ς (J / g . ˚C)
ماء (سائل)	4.18
كحول الاثيل	2.44
ماء (صلب)	2.01
ماء (غاز)	2.03
بريليوم	1.83
مغنيسيوم	1.023
المنيوم	0.90
كالسيوم	0.65
حديد	0.45
سترونتيوم	0.30
فضة	0.24
باريوم	0.20
رصاص	0.13
ذهب	0.13

انتبه !

الحرف اللاتيني (ς) يقرأ زيتا (**Zeta**)

مثال 1-1

ما مقدار الحرارة الناتجة من تسخين قطعة من الحديد كتلتها 870 g من 5 ˚C الى 95 ˚C ؟ علماً ان الحرارة النوعية للحديد 0.45 J / g . ˚C.

الحـــل :

نجد التغير في درجة الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)^{\circ}C = (95-5)^{\circ}C = 90^{\circ}C$$

باستخدام العلاقة التالية نحسب كمية الحرارة q :

$$q(J) = \varsigma(J/g.^{\circ}C) \times m(g) \times \Delta T(^{\circ}C)$$

$$q(J) = 0.45(J/\cancel{g}.\cancel{^{\circ}C}) \times 870(\cancel{g}) \times 90(\cancel{^{\circ}C}) = 35235\ J$$

والحرارة المستهلكة من تسخين قطعة الحديد بوحدة kJ كالاتي :

$$q(kJ) = q(J) \times \frac{1(kJ)}{1000(J)}$$

$$q(kJ) = 35235(\cancel{J}) \times \frac{1(kJ)}{1000(\cancel{J})} = 35.2\ kJ$$

تمرين 1-1

تغيرت درجة حرارة قطعة من المغنيسيوم كتلتها 10 g من 25 °C الى 45 °C مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J . احسب الحرارة النوعية المغنيسيوم.

ج : 1.03 J / g . °C

تمرين 1-2

قطعة من الفضة كتلتها 360 g وسعتها الحرارية (86 J / °C) احسب حرارتها النوعية.

ج : 0.24 J / g . °C

5-1 حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي) Enthalpy

تحدث اغلب العمليات الكيميائية عند ضغط ثابت، وقليل جداً منها يحدث عند حجم ثابت .لذلك فان الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي يجري قياسها بشكل اسهل عند ضغط ثابت (الضغط الجوي) من عملية قياسها عند حجم ثابت. يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بحرارة التفاعل او التغير في الانثالبي او بشكل ابسط بانثالبي التفاعـــــــــل (Enthalpy of reaction) والتي يرمز لها بالرمز (H) وللتغير بالانثالبي ΔH والتي تساوي بالضبط حرارة التفاعل المقاسة عند ضغط ثابت اي :

$$\Delta H = q_P$$

حيث q_P تمثل الحرارة المقاسة عند ضغط ثابت (P من Pressure وتعني ضغط).

فاذا تم اعتبار التفاعل الكيميائي عبارة عن نظام، فقيم التغير في الانثالبي تخبرنا هل ان التفاعل باعث للحرارة او ماص للحرارة. فاذا رمز لانثالبي التفاعل بالرمز ΔH_r (حيث r من reaction وتعني تفاعل) فيكون الآتي :

● اذا كانت ΔH_r اصغر من صفر $(\Delta H_r < 0)$ اي: قيم ΔH_r سالبة $(\Delta H_r = -)$ فالتفاعل يكون باعثاً للحرارة (Exothermic reaction).

● اذا كانت ΔH_r اكبر من صفر $(\Delta H_r > 0)$ اي قيم ΔH_r موجبة $(\Delta H_r = +)$ فالتفاعل يكون ماصاً للحرارة (Endothermic reaction).



الالعاب النارية تفاعلات باعثة للحرارة

ويجب ملاحظة ان التغير في انثالبي التفاعل يساوي:

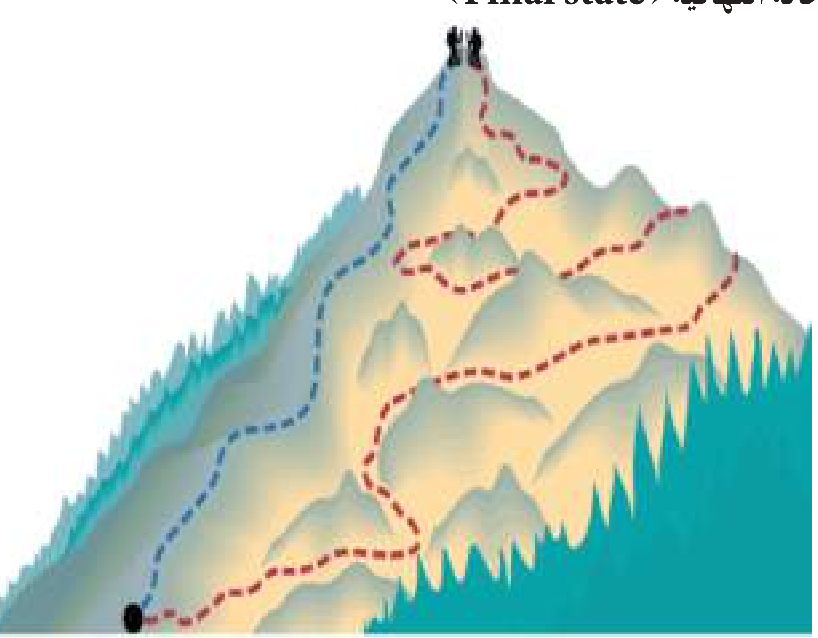


$$\Delta H_r = \Delta H\,(\text{Products}) - \Delta H\,(\text{Reactants})$$

حيث (Products) تعني النواتج و (Reactants) تعني المتفاعلات.

6-1 دالة الحالة State Function

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية (Initial state) للنظام قبل التغير، والحالة النهائية (Final state) للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير. ومن امثلة دالة الحالة، الانثالبي. وسنتعرف لاحقاً على دوال اخرى مثل الانتروبي وطاقة كبس الحرة التي تمثل دوال حالة ايضاً [الشكل (1-1)].



الشكل 1-1
دالة الحالة تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام فقط ولا تعتمد على المسارات التي يسلكها النظام. كلا المتسلقين استنفذا نفس الطاقة للوصول الى القمة بالرغم من سلوكهما مسارين مختلفة.

اما الحرارة او الشغل فقيمها تتغير كثيرا بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لاتعتبر دوال حالة حيث انها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير، لذا فهي لاتعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط.

لايمكن قياس القيمة المطلقة لدوال الحالة وانما يمكن قياس مقدار التغير (Δ) لهذه الدوال. على سبيل المثال، لايمكن قياس القيمة المطلقة للانثالبي وانما قياس مقدار التغير بالانثالبي والتي تساوي:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

حيث f من final وتعني نهائي، و i من initial وتعني ابتدائي.

7-1 الخواص العامة للمواد

تقسم الخواص العامة للمواد الى نوعين :

1- الخواص الشاملة (**Extensive Properties**) : وهي تشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة .. الخ.

2- الخواص المركزة (**Intensive Properties**) : وتشمل جميع الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية ... الخ.

مما تقدم يلاحظ ان الانثالبي دالة حالة وهي خاصية شاملة لانها تعتمد على كمية المادة. فالتغير في انثالبي تفاعل **2 mole** من مادة يساوي ضعف التغير في انثالبي تفاعل **1 mole** من المادة نفسها.

8-1 الكيمياء الحرارية Thermochemistry

علم يهتم بدراسة الحرارة الممتصة (**Absorbed heat**) والمنبعثة (المتحررة) (**Evolved heat**) نتيجة التغيرات الفيزيائية والكيميائية، أو بمعنى أبسط تهتم الكيمياء الحرارية بحساب انثالبي التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية. وكما اشرنا سابقاً اذا كانت قيم ΔH_r سالبة فالتفاعل يكون باعث للحرارة، اما عندما تكون موجبة فالتفاعل ماص للحرارة. فاذا اعتبرنا ان التفاعل هو النظام، فالتفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام الى المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

تفاعل كيميائي $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + \text{Energy}$

تغير فيزيائي $H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + \text{Energy}$

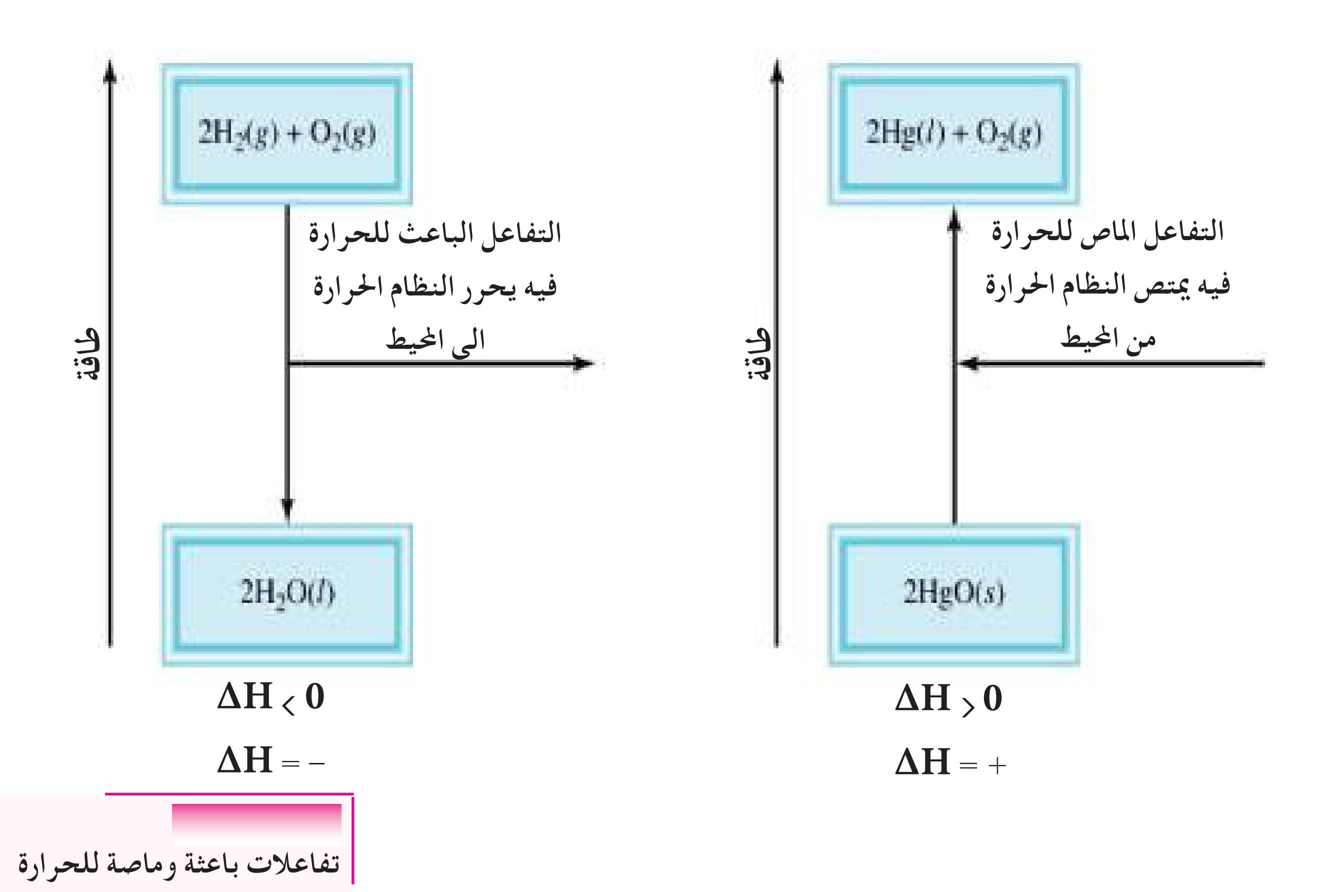
اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة الحرارية من المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

تفاعل كيميائي $2HgO_{(s)} + \text{Energy} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$

تغير فيزيائي $H_2O_{(s)} + \text{Energy} \longrightarrow H_2O_{(l)}$

انتبه !

عندما تُكتب كلمة الطاقة (**Energy**) في جهة المتفاعلات فالتفاعل ماص للحرارة. وعندما تُكتب كلمة الطاقة (**Energy**) في جهة النواتج فالتفاعل باعث للحرارة.



$\Delta H > 0$

$\Delta H = +$

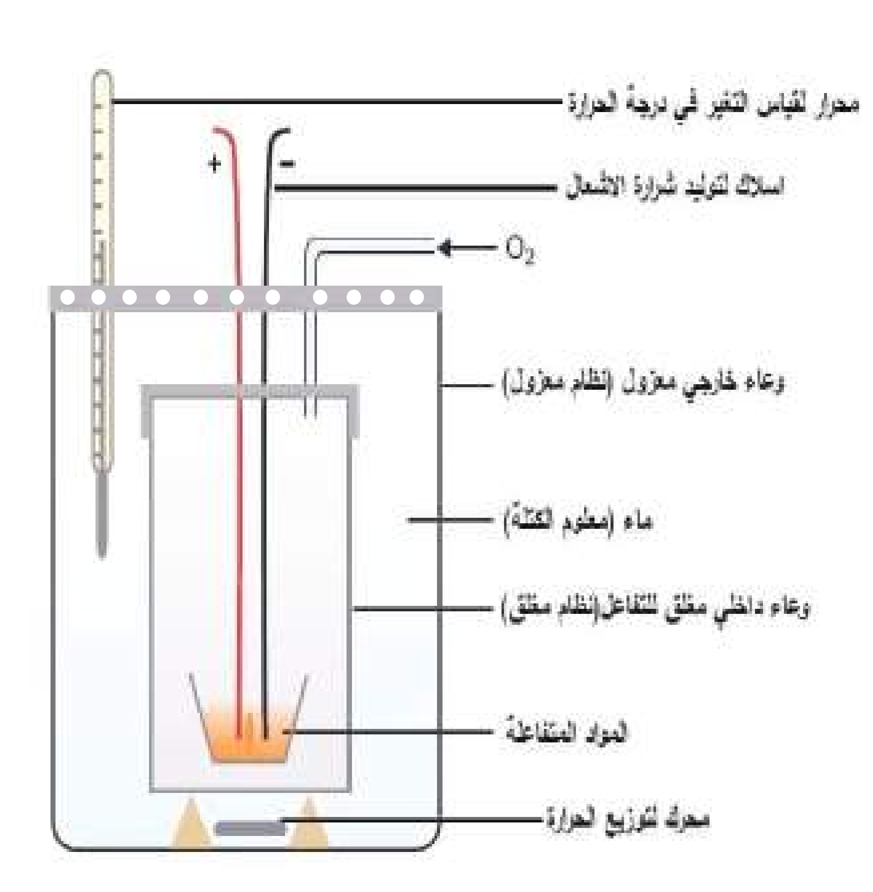
$\Delta H < 0$

$\Delta H = -$

تفاعلات باعثة وماصة للحرارة

9-1 قياس انثالبي التفاعل

يستخدم لقياس حرارة التفاعل (انثالبي التفاعل) المتصة اوالمتحررة في التفاعلات الكيميائية اوالتغيرات الفيزيائية بجهاز يسمى المسعر (Calorimeter)، حيث توضع فيه كميات معروفة من المواد المتفاعلة وهناك عدة انواع من المساعر واغلبها يتكون من وعاء للتفاعل مغمور في كمية معينة من الماء (معلوم الكتلة) موجودة في وعاء معزول عزلاً جيداً. ويوضح الشكل (2-1) احد المساعر الحرارية. وعند قياس انثالبي تفاعل باعث للحرارة فإن الحرارة المتحررة من التفاعل ترفع درجة حرارة الماء والمسعر لذا يمكن قياس كميتها من الزيادة في درجة الحرارة اذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة.



الشكل 1-2
المسعر الحراري.

مثال 1-2

باستخدام المسعر وضعت 3 g من مركب الكلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) الكتلة المولية للكلوكوز (180 g/mole) في وعاء العينة ثم ملئ وعاء التفاعل بغاز الاوكسجين. وضع هذا الوعاء داخل الوعاء المعزول الذي ملئ بكمية 1200 g من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2\ J/g.^\circ C$) وكانت درجة الحرارة الابتدائية تساوي $21.0^\circ C$. احرق بعد ذلك المزيج وعند قياس درجة الحرارة وجد ان التفاعل رفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته الى $25.5\ ^\circ C$. احسب كمية الحرارة المتحررة بوحدة kJ/mol نتيجة احتراق 1 mole من الكلوكوز. على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

الحـــل:

التغير في درجات الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)^\circ C = (25.5 - 21.0)^\circ C = 4.5^\circ C$$

يمكن إيجاد كمية الحرارة باستخدام العلاقة التالية لان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

$$q\,(J) = \text{ς}\,(J/g.^\circ C) \times m\,(g) \times \Delta T(^\circ C)$$

$$q\,(J) = 4.2\,(J/g.^\circ C) \times 1200\,(g) \times 4.5\,(^\circ C) = 22680\,J$$

وبما اننا نريد حساب الحرارة المتحررة فإن هذه الكمية من الحرارة يجب أن تكون سالبة، أي تساوي($-22680\ J$) . ولكوننا نحتاج الحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز فيجب ان نقسم هذه الحرارة على عدد المولات المكافئة في 3 g من الكلوكوز. ونستخدم لهذا الغرض العلاقة التي تربط عدد المولات (n) مع الكتلة (m) والكتلة المولية (M).

$$n\,(mol) = \frac{m\,(g)}{M\,(g/\,mol)} = \frac{3\,(g)}{180\,(g/\,mol)} = 0.017\,mol$$

لذا فالحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز تساوي:

تمرين 1-3

صف المسعر الحراري الذي تتم بوساطته قياس الحرارة الممتصة او المنبعثة عند ثبوت الضغط (q_p) اي الانثالبي (ΔH).

$$q = \frac{-22680\ J}{0.017\ mol} = -1334118\ J/mol$$

وطالما ان هذه الحرارة تم قياسها في المسعر المفتوح تحت تاثير الضغط الجوي اي بثبوت الضغط فمعنى انها تمثل انثالبي التفاعل اي :

$$\Delta H = q_p = -1334118\ J/mol$$

والوحدة J/mol هي وحدة الانثالبي. ولايجادها بوحدة kJ تحول وحدة J الى kJ وحسب الاتي :

$$\Delta H\ (kJ/mol) = \Delta H\ (J/mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (J)}$$

$$\Delta H\ (kJ/mol) = -1334118\ (\cancel{J}/mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (\cancel{J})}$$

$$= -1334\ kJ/mol$$

لذا فكمية الحرارة، اي: انثالبي احتراق مول واحد من الكلوكوز تساوي $-1334\ kJ/mol$.

تمرين 4-1

اذا تم حرق 3 g من مركب الهيدرازين (N_2H_4) (كتلته المولية تساوي $32\ g/mole$) في مسعر مفتوح يحتوي على 1000 g من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2\ J/g.°C$) فإن درجة الحرارة ترتفع من $24.6\ °C$ الى $28.2\ °C$. احسب الحرارة المتحررة نتيجة الاحتراق والانثالبي لاحتراق 1 mole من الهيدرازين بوحدة kJ/mol على افتراض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

ج: $-161\ kJ/mol$

10-1 المعادلة الكيميائية الحرارية

تختلف كتابة المعادلة الكيميائية الحرارية (التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية) عن كتابة المعادلات الكيميائية الاخرى. فلابد للمعادلة الكيميائية الحرارية ان تبين ما يأتي :

1 – اشارة التغير في الانثالبي المصاحبة للتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي اي ان تكون ذات اشارة سالبة او موجبة. فالاشارة الموجبة للانثالبي تعني ان التفاعل او العملية ماصة للحرارة. فعلى سبيل المثال، يعبر عن عملية انصهار الجليد :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

وهذا يعني انه يتم امتصاص حرارة مقدارها $6\ kJ/mol$ عند درجة حرارة $25\ °C$ وضغط 1 atm . ويمكن تضمين الحرارة الممتصة في المعادلة الحرارية نفسها بوضعها مع المواد المتفاعلة (الطرف الايسر للتفاعل) وعلى الشكل الاتي :

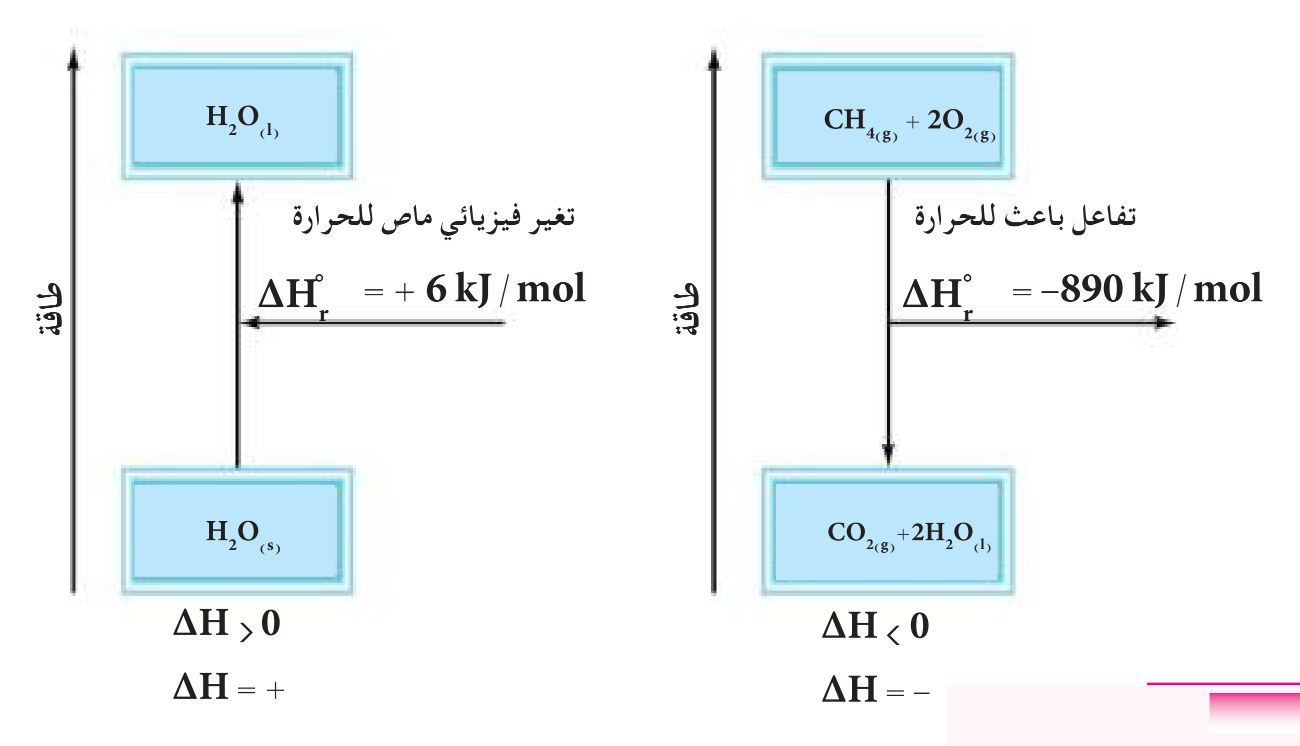
$$H_2O_{(s)} + 6\ kJ/mol \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

اما الاشارة السالبة للانثالبي فانها تعني ان العملية باعثة للحرارة. فعلى سبيل المثال، التفاعل الاتي:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -890\ kJ/mol$$

وهذا يعني انه تم تحرر (انبعاث) حرارة مقدارها 890 kJ / mol عند حرق 1 mole من غاز الميثان عند درجة حرارة 25 °C وضغط 1 atm. وعندما تكون الحرارة منبعثة في التفاعل الحراري فيمكن كتابتها ضمن التفاعل الكيميائي مع النواتج، فالتفاعل اعلاه يمكن اعادة كتابته على الصورة الاتية:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 890\ kJ/mol$$



انصهار الجليد ماص للحرارة وتفاعل احتراق الميثان تفاعل باعث للحرارة.

2 – يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه وتستخدم لهذا الغرض عادة حروف هي s (من solid وتعني صلب) و l (من liquid وتعني سائل) و g (من gas وتعني غاز) و aq (من aqueous وتعني "محلول مائي"). ويعود السبب في ذلك لان كمية الحرارة الممتصة او المتحررة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل، والمثال التالي يوضح ذلك:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -286 \ kJ/mol$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = -242 \ kJ/mol$$

3 – اذا تم عكس العملية (تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي) فاشارة انثالبي التفاعل تتغير من الموجب للسالب اذا كانت اشارتها موجبة في الاصل، ومن السالب للموجب اذا كانت اشارتها سالبة في الاصل.

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6 \ kJ/mol$$

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)} \qquad \Delta H = -6 \ kJ/mol$$

انتبه !

ان الفقرة (3) هي احدى تطبيقات قانون لابلاس. حيث ان مفهومه كمية الحرارة المنبعثة تساوي كمية الحرارة الممتصة لأي تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي.

4 – عند ضرب أو قسمة طرفي المعادلة بمعامل عددي معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالبي.

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6 \ kJ/mol$$

$$2H_2O_{(s)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 2 \times 6 \ kJ = 12 \ kJ$$

11-1 انثالبي التفاعل القياسية Standard Enthalpy of Reaction

عندما يتم قياس قيمة الانثالبي عند الظروف القياسية المحيطة بالتفاعل والتي هي درجة حرارة $25\ ^\circ C$ ($298\ K$) وضغط $1\ atm$، تسمى القيمة المقاسة بالانثالبي القياسية للتفاعل ويرمز لها بالرمز ΔH°_r. ولابد هنا ان نشير الى عدم الالتباس مع الظروف القياسية التي اشرنا لها في السنوات السابقة عند دراستنا للغازات ورمزنا لها بالرمز (Standard Temperture and Pressure) (STP) والتي هي درجة حرارة $0\ ^\circ C$ ($273\ K$) وضغط $1\ atm$.

لنكتب الان تفاعلاً حرارياً يشتمل على جميع النقاط التي اشير اليها اعلاه.

$$C_5H_{12(l)} + 8O_{2(g)} \longrightarrow 5CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_r = -3523 \ kJ/mol$$

والتي نقرأها على الصورة الآتية:

ان مول واحد من البنتان السائل C_5H_{12} تم حرقهُ مع 8 مول من غاز الاوكسجين

لينتج 5 مول من ثنائي اوكسيد الكاربون الغاز و 6 مول من الماء السائل وتحررت حرارة مقدارها 3523 kJ من عملية الحرق عند ظروف قياسية هي $25\ ^\circ C$ وضغط 1 atm .

12-1 انواع الانثالبيات

1-12-1 انثالبي التكوين القياسية Standard Enthalpy of Formation

يرمز لإنثالبي التكوين القياسية بالرمز ΔH_f° (f من formation وتعني تكوين) وتعرف بانها الحرارة اللازمة (ممتصة او منبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط 1 atm . ونعني العناصر بأثبت صورها اي حالتها القياسية عند الظروف القياسية المشار اليها . فالهيدروجين تكون حالته الغازية هي الصورة الاثبت والزئبق السائل والمغنسيوم الصلب هي الصور الاثبت لانها تمثل الحالات الموجودة تحت الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط 1 atm . توجد لبعض العناصر اكثر من صورة في الظروف القياسية ، مثال ذلك فعنصر الكاربون يمكن ان يوجد على شكل كرافيت (graphite) وماس (diamond) ، ولكن يعتبر الكرافيت هو الصورة الاثبت ، والكبريت يمكن ان يوجد على صورة كبريت معيني ($S_{rhombic}$) وكبريت موشوري ($S_{orthorhombic}$) لكن المعيني هو الاثبت .
ومن المتفق عليه (حسب الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC) ان قيمة ΔH_f° لجميع العناصر في حالتها القياسية (اثبت صورة للعنصر) تساوي صفراً .

$$\Delta H_f^\circ \quad (\text{Element}) = 0\ \text{kJ/mol}$$

حيث ان (Element) تعني عنصراً .

فطالما ان الاوكسجين الغاز هو أثبت صورة للاوكسجين فقيمة $\Delta H_f^\circ \quad (O_2) = 0\ \text{kJ/mol}$ وكاربون الكرافيت (graphite) هو اثبت صورة من كاربون الماس (diamond) لذا $\Delta H_f^\circ \quad (C_{(graphite)}) = 0\ \text{kJ/mol}$ وهكذا. والامثلة التالية توضح معادلات التكوين لبعض المواد :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_f^\circ (H_2O_{(g)}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{3}{2} H_{2(g)} + 2O_{2(g)} + \frac{1}{4} P_{4(s)} \longrightarrow H_3PO_{4(s)} \qquad \Delta H_f^\circ (H_3PO_{4(s)}) = -1279 \text{ kJ/mol}$$

$$Ca_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow CaCl_{2(s)} \qquad \Delta H_f^\circ (CaCl_{2(s)}) = -795 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_f^\circ (CO_{2(g)}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

يبين الجدول (2-1) قيم ΔH_f° لبعض المركبات الكيميائيــــــــــــة. نلاحظ دائما ظهور كسور في المعادلة الحرارية، ويعود ذلك بسبب كتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه. لذا نلجأ لتغيير عدد مولات المواد المتفاعلة.

يجب الانتباه الى أن المعادلة الحرارية التي تحقق شروط الانثالبي القياسية للتكوين ΔH_f° تمثل تكون مول واحد من المادة ومن عناصرها الاساسية باثبت صورها. لكن يجب ان نتذكر ان حرارة التفاعل القياسية لتفاعل ما ΔH_r° قد لا تساوي حرارة التكوين القياسية ΔH_f°. فعلى سبيل المثال، نجد ان ΔH_r° للتفاعل التالي الباعث للحرارة تساوي -72 kJ.

$$H_{2(g)} + Br_{2(L)} \longrightarrow 2HBr_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -72 \text{ kJ}$$

وعند النظر لهذه المعادلة نجد ان مولين من HBr قد تكون نتيجة هذا التفاعل. لذا فان نصف الحرارة اي -36 kJ يجب ان تنبعث عندما يتكون مول واحد من HBr من عناصرها الاساسية بأثبت صورها لذا فأنثالبي التكوين القياسية للمركب HBr تساوي :

$$\Delta H_f^\circ (HBr) = \frac{1}{2} \Delta H_r^\circ = \frac{-72}{2} \text{ kJ/mol} = -36 \text{ kJ/mol}$$

وهذا تم استنتاجه من قسمة طرفي المعادلة على 2

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)} \longrightarrow HBr_{(g)}$$

الجدول 2-1

قيم انثالبي التكوين القياسية ΔH_f° لبعض المركبات

ΔH_f° (kJ/mol)	المادة
-32	$Ag_2S_{(s)}$
-1219	$BaCO_{3(s)}$
-795	$CaCl_{2(s)}$
-75	$CH_{4(g)}$
-239	$CH_3OH_{(l)}$
-393.5	$CO_{2(g)}$
+227	$C_2H_{2(g)}$
-125	$C_4H_{10(g)}$
-770	$CuSO_{4(s)}$
-391	$KClO_{3(s)}$
-1278	$MgSO_{4(l)}$
-286	$H_2O_{(l)}$
-242	$H_2O_{(g)}$
-173	$HNO_{3(l)}$
-36	$HBr_{(g)}$
+26	$HI_{(g)}$

مثال 1-3

اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسية للبنزين C_6H_6 تساوي $\Delta H_f^\circ\ (C_6H_6) = 49\ kJ/mol$ اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ\ (C_6H_6)$.

الحـــل :

لابد ان يتكون مول واحد من C_6H_6 من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$6C_{(graphite)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(l)}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ\ (C_6H_6) = 49\ kJ/mol$$

مثال 1-4

اي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالبي التفاعل القياسية ΔH_r° لها الى قيمة انثالبي التكوين القياسية ΔH_f° للمركبات المتكونة.

$$(1)\quad 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta H_r^\circ = -1625\ kJ$$

$$(2)\quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -394\ kJ$$

$$(3)\quad CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -283\ kJ$$

الحـــل :

التفاعل (1) لا تساوي انثالبي التفاعل القياسية له الى انثالبي التكوين القياسية للمركب Fe_2O_3 لان الناتج هو $2\ mol$.

التفاعل (2) تساوي انثالبي التفاعل القياسية له الى انثالبي التكوين القياسي للمركب CO_2 وذلك لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الاساسية باثبت صورها .

التفاعل (3) لا تساوي ΔH_r° له الى $\Delta H_f^\circ\ (CO_{2(g)})$ وذلك لان المواد المتفاعلة ليست عناصر باثبت صورها لانه CO مركب .

الجواب التفاعل (2)

تمرين 1-5

اذا علمت ان حرارة التكوين القياســية لحامض الكبريتيك $\Delta H_f^\circ\ (H_2SO_4)$ تســا و ي $(-814\ kJ/mol)$. اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ\ (H_2SO_4)$.

تمرين 1-6

احسب انثالبي التفاعل القياسية ΔH_r° للتفاعل التالي اذا تعلم ان انثالبي التكوين القياسية لفلوريد الهيدروجين (HF) تساوي $\Delta H_f^\circ\ (HF) = -271\ kJ/mol$

$$H_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2HF_{(g)}$$

ج: $-542\ kJ$

تمرين 1-7

احسب انثالبي التكوين القياسية لسائل الماء بالاستعانة بالتفاعل الآتي :

$$2H_{2(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H_r^\circ = -572\ kJ$$

ج: $-286\ kJ$

2-12-1 انثالبي الاحتراق القياسية Standard Enthalpy of Combustion

تشمل تفاعلات الاحتراق تفاعل المواد (الوقود) مع الاوكسجين. ففي الانظمة البايولوجية يُعَدُّ الغذاء هو الوقود وعند حرقه داخل الجسم تتحول المواد الكاربوهيدراتية الى سكر الكلوكوز لتزويد الجسم بالطاقة. واحدى طرائق تدفئة المنازل او طبخ الغذاء هي حرق غاز البيوتان. ان حرق مول واحد من غاز البيوتان يحرر −2873 kJ من الطاقة حسب المعادلة الاتية:

$$C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -2873\ kJ/mol$$

معظم السيارات تسير نتيجة لحرق الكازولين في محركاتها. ويعبر عن الكازولين على الاغلب بسائل الاوكتان (C_8H_{18}). ان حرق مول واحد من الاوكتان يحرر 5471 kJ من الطاقة.

$$C_8H_{18\,(l)} + \frac{25}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 8CO_{2(g)} + 9H_2O_{\,(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -5471\ kJ/mol$$

ومثال آخر لتفاعلات الاحتراق هو التفاعل الحاصل بين الهيدروجين والاوكسجين.

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -286\ kJ/mol$$

يزود احتراق الهيدروجين الطاقة التي ترفع سفن الفضاء الى القمر.

يرمز لانثالبي الاحتراق القياسية بالرمز ΔH°_c (c من combustion وتعني احتراق) وتعرف بانها الحرارة المصاحبة من حرق مول واحد من اي مادة حرقاً تاماً مع الاوكسجن عند الظروف القياسية من درجة حرارة 25 °C وضغط 1 atm. يبين الجدول (1−3) قيم انثالبي الاحتراق القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية.

من المفيد أن نذكر أن نواتج حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين أكاسيدها. اما حرق المواد العضوية الشائعة فينتج عنها غاز ثنائي أوكسيدالكاربون والماء السائل باعثاً حرارة نتيجة هذا الاحتراق. فعلى سبيل المثال عند حرق الكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ داخل جسم الكائن الحي يزود الجسم بالطاقة الكافية ليقوم بمهامه الحيوية.

$$C_6H_{12}O_{6\,(s)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -2808\ kJ/mol$$

ان الشرط الاساسي لتساوي انثالبي التفاعل القياسية ΔH°_r وانثالبي الاحتراق القياسية ΔH°_c هي حرق مول واحد من المادة مع كمية وافية من الاوكسجين. ان أغلب تفاعلات الاحتراق هي تفاعلات باعثة للحرارة.

مثال 1-5

اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لحرق الكحول المثيلي السائل $(CH_3OH_{(l)})$. اذا علمت ان

$$\Delta H^\circ_c\ (CH_3OH_{(l)}) = -727\ kJ/mol$$

الحل:

يحرق مول واحد من كحول المثيل السائل $(CH_3OH_{(l)})$ مع كمية وافية من O_2 ليبعث حرارة مقدارها $-1367\ kJ/mol$.

$$CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H^\circ_c\ (CH_3OH_{(l)}) = -727\ kJ/mol$$

تمرين 1-8

اكتب معادلة تفاعل احتراق غاز البروبان (C_3H_8) اذا علمت ان

$$\Delta H^\circ_c\ (C_3H_8) = -2219\ kJ/mol$$

3-12-1 انثالبي التغيرات الفيزيائية Enthalpy of physical changes

تعرفنا في دراستنا السابقة بان حالات المادة تتغير من طور الى طور آخر . فالتحول من الحالة السائلة الى الحالة الغازية تسمى عملية التبخر (vaporization) . وتسمى الحرارة اللازمة لتبخر مول واحد من اي مادة بانثالبي التبخر ويرمز لها ΔH_{vap} (vap من vaporization وتعني تبخر) . فمثلاً يتبخر مول واحد من الماء السائل الى بخار الماء ممتصاً حرارة مقدارها 44 kJ وحسب المعادلة الاتية :

$$H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{vaporization}} H_2O_{(g)} \quad \Delta H_{vap} = 44\ kJ/mol$$

وعكس هذا التفاعل هو التكثيف اي تحول بخار الماء الى سائل . يرمز لانثالبي التكثيف بالرمز ΔH_{cond} (cond من condensation وتعني تكثيف) . وبما ان هذا التفاعل هو عكس عملية التبخر لذلك فقيمة ΔH_{cond} للماء هي نفسها ΔH_{vap} وبعكس الاشارة .

$$H_2O_{(g)} \xrightarrow{\text{condesation}} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{cond} = -44\ kJ/mol$$

وهناك عملية فيزيائيةاخرى هي انتقال حالة المادة من الطور الصلب الى الطور السائل وتسمى عملية الانصهار (Fusion) ويرمز للحرارة اللازمة لانصهار مول واحد من اي مادة صلبة وتحولها الى الطور السائل بانثالبي الانصهار ΔH_{fus} (fus من fusion وتعني انصهار) . فانصهار مول واحد من الجليد الى الماء السائل يجري بامتصاص حرارة مقدارها $6\ kJ/mol$.

$$H_2O_{(s)} \xrightarrow{\text{fusion}} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{fus} = 6\ kJ/mol$$

الجدول 1-3

قيم انثالبي الاحتراق القياسية ΔH°_c لبعض العناصر والمركبات

ΔH°_c kJ/mol	المادة
-5644	$C_{12}H_{22}O_{11(s)}$
-5471	$C_8H_{18(l)}$
-2808	$C_6H_{12}O_{6(s)}$
-2219	$C_3H_{8(g)}$
-891	$CH_{4(g)}$
-394	$C_{(graphite)}$
-286	$H_{2(g)}$
-1367	$C_2H_5OH_{(l)}$
-1411	$C_2H_{4(g)}$
-298	$S_{(rhombic)}$
-383	$NH_{3(g)}$

وعكس عملية الانصهار هي التبلور (الانجماد) (crystallization)
ويرمز لانثالبي الانجماد او التبلور بالرمز ΔH_{cryst} (cryst من crystallization وتعني التبلور). وللانجماد مول واحد من الماء اي تحوله من الطور السائل الى الطور الصلب يمكن تمثيله بالمعادلة الاتية :

$$H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{crystallization}} H_2O_{(s)} \quad \Delta H_{cryst} = -6 \text{ kJ/mol}$$

وملخص لما جاء اعلاه يمكن كتابة العلاقات الاتية:

$$\Delta H_{vap} = -\Delta H_{cond} \quad \text{و} \quad \Delta H_{fus} = -\Delta H_{cryst}$$

تكون انثالبي التبخر والانصهار جميعها ذات قيم موجبة اي انها حرارة ممتصة.
بينما تكون انثالبي التكثيف والانجماد ذات قيم سالبة، اي: انها حرارة منبعثة.

مثال 1-6

اذا علمت ان انثالبي التبخر للامونيا تساوي 23 kJ/mol . احسب انثالبي التكثيف للامونيا .

الحل:

معادلة التبخر للامونيا تكتب على الصورة الاتية :

$$NH_{3(l)} \xrightarrow{vap.} NH_{3(g)} \qquad \Delta H_{Vap} = 23 \text{ kJ/mol}$$

وبما ان عملية التكثيف هي عكس عملية التبخر اي ان :

$$NH_{3(g)} \xrightarrow{cond.} NH_{3(l)}$$

$$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap} = -23 \text{ kJ/mol}$$

تمرين 1-9

اذا علمت ان انثالبي الانصهار لحامض الخليك (CH_3COOH) الثلجي 5.11 kJ/mol . احسب انثالبي الانجماد 0.1mol للحامض.

ج : -0.511 kJ

13-1 طرائق حساب انثالبي التفاعل القياسية

1-13-1 طريقة استخدام قانون هيس

هنالك العديد من المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها وذلك لاسباب عديدة منها ان التفاعل قد يسير ببطء شديد او تكون مركبات جانبية غير مرغوبة. لذا يتم اللجوء الى قياس ΔH°_r لهذه التفاعلات بطريقة غير مباشرة، وتعتمد هذه الطريقة على قانون هيس (Hess law) الذي ينص على ان "عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات".

وبكلمات اخرى، اذا استطعنا تجزئة التفاعل الى سلسلة من تفاعلات يمكن قياس ΔH_r° لها، فانه يمكن حساب ΔH_r° للتفاعل الكلي. يعتمد قانون هيس على حقيقة ان ΔH_r° هي دالة حالة اي انها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط (اي على طبيعة المتفاعلات والنواتج). ولاتعتمد على المسارات التي يسلكها التفاعل للتحول من المواد المتفاعلة الى المواد الناتجة. ويمكن تمثيل قانون هيس بالطاقة التي يصرفها المصعد عند الانتقال من الطابق الاول للسادس في عمارة مباشرة او توقفه عند كل طابق خلال صعوده.

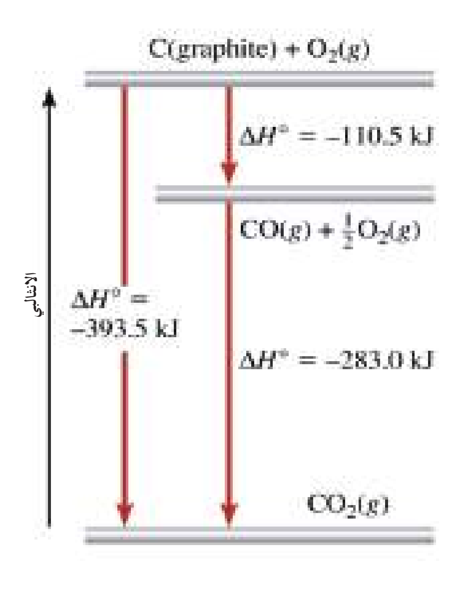
فعلى سبيل المثال، لا يمكن قياس الحرارة المنبعثة مباشرة عندما يتفاعل الكاربون (كرافيت) مع الاوكسجين ليكونا احادي اوكسيد الكاربون:

$$C_{(graphite)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?$$

لانه من المستحيل منع تكون ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2. وعلى كل حال، فانه يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق الكاربون (كرافيت) احتراقاً تاماً ليعطي CO_2. وكذلك ايضاً يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق CO الى CO_2 وحسب التفاعلين الاتيين:

$$(1)\ C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -393.5\ kJ/mol$$

$$(2)\ CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_2 \quad \Delta H_r^\circ = -283\ kJ/mol$$



الشكل 1-3

تغير الانثالبي لتفاعل تكوين مول واحد من CO من $C_{(graphite)}$ و $O_{2(g)}$ يمكن تقسيمه الى خطوتين حسب قانون هيس.

نلاحظ ان تفاعل تكوين CO من $C_{graphite}$ و O_2 لا يحتوي على CO_2 لذا يجب التخلص من CO_2 ويمكن عمل ذلك بعكس المعادلة (2) لنحصل على :

$$(3)\ CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_2 \quad \Delta H_r^\circ = +283\ kJ/mol$$

ولان المعادلات الكيميائية وقيمة الانثالبي التي تمثلها يمكن جمعها وطرحها مثل المعادلات الجبرية، لذلك يمكن جمع المعادلة (1) و (3) لنحصل على:

$$(1)\ C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -393.5\ kJ/mol$$

$$(3)\ CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_2 \quad \Delta H_r^\circ = +283\ kJ/mol$$

$$(4)\ C_{(graphite)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -110.5\ kJ/mol$$

وهذه المعادلة هي نفسها معادلة تفاعل $C_{(graphite)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين غاز CO المراد ايجاد ΔH_r° لها وهذا يعني ان هذا التفاعل يحدث بانبعاث حرارة مقدارها $110.5\ kJ/mol$، ويوضح الشكل (1-3) مخططاً اجمالياً لما عملناه.

مثال 1-7

احسب انثالبي التكوين القياسية للمركب $CS_{2(l)}$ من عناصره الاساسية باثبت صورها .

$$C_{(graphitle)} + 2S_{(rhombic)} \longrightarrow CS_{2(l)}$$
$$\Delta H_f^\circ \ (CS_{2(l)}) = ?\ kJ\ /\ mol$$

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :

$$(1) \quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = -394\ kJ / mol$$

$$(2) \quad S_{(rhombic)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2\,(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = -296\ kJ / mol$$

$$(3) \quad CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2SO_{2\,(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = -1072\ kJ / mol$$

الحــل :

لونظرنا الى المعادلة التي نريد ان نجد لها $\Delta H_f^\circ\ (CS_{2(l)})$ نلاحظ ان CS_2 موجودة في النواتج بينما نجدها في المتفاعلات في المعادلة (3) لذا يجب عكس المعادلة (3) لتصبح كالاتي:

$$(4) \quad CO_{2(g)} + 2SO_{2\,(g)} \longrightarrow CS_{2(l)} + 3O_{2(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = +1072\ kJ / mol$$

ونلاحظ ان المعادلة المطلوب حساب $\Delta H_f^\circ\ (CS_{2(l)})$ لها تحتوي على 2 مول من S لذا يجب ضرب المعادلة (2) بالعدد 2 لنحصل على:

$$(5) \quad 2S_{(rhombic)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{2\,(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = 2 \times (-296\ kJ) = -592\ kJ$$

وبجمع المعادلتين (4) و (5) مع المعادلة (1)

(1) $C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$
$\Delta H^\circ_r = -394\ kJ/mol$

(4) $CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \longrightarrow CS_{2(l)} + 3O_{2(g)}$
$\Delta H^\circ_r = +1072\ kJ/mol$

(5) $2S_{(rhombic)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{2(g)}$
$\Delta H^\circ_r = -592\ kJ$

$C_{(graphite)} + 2S_{(rhombic)} \longrightarrow CS_{2(l)}$
$\Delta H^\circ_f = ?\ kJ/mol$

وهي نفسها المعادلة المراد ايجاد $\Delta H^\circ_f(CS_{2(l)})$ لها لذا

$$\Delta H^\circ_f(CS_{2(l)}) = -394kJ + 1072kJ + (-592kJ) = 86\ kJ/mol$$

تمرين 10-1

احسب انثالبي التكوين القياسية للاستيلين $C_2H_{2(g)}$ من عناصره الاساسية.
اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية:

(1)
$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$
$\Delta H^\circ_r = -394\ kJ/mol$

(2)
$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$
$\Delta H^\circ_r = -286\ kJ/mol$

(3)
$2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow$
$4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$
$\Delta H^\circ_r = -2599\ kJ$

ج: $225.5\ kJ/mol$

2-13-1 طريقة استخدام قيم انثالبي التكوين القياسية

يمكن استخدام قيم ΔH°_f للمركبات الكيميائية لحساب ΔH°_r للتفاعل الكيميائي. فللتفاعل الحراري الاتي:

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

تحسب قيمة ΔH°_r لهذا التفاعل باستخدام العلاقة الاتية:

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f(\text{Products}) - \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f(\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (**Reactants**) والناتجة (**Products**) اما (Σ) فتعني مجموع.

ويمكن حساب ΔH_r° للتفاعل الحراري اعلاه على الصورة الاتية :

$$\Delta H_r^\circ = [g\Delta H_f^\circ(G) + h\Delta H_f^\circ(H)] - [a\Delta H_f^\circ(A) + b\,\Delta H_f^\circ(B)]$$

ولا بد لنا هنا ان نذكر ان ΔH_f° لاي عنصر (Element) باثبت صورة تساوي صفراً وكما أُشير لهذا سابقاً .

$$\Delta H_f^\circ(\text{Element}) = 0\ \text{kJ/mol}$$

مثال 1-8

يجري التفاعل الذي يتضمن الالمنيوم وأوكسيد الحديد (III) كالاتي :

$$2Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(s)} \quad \Delta H_r^\circ = ?\ \text{kJ}$$

احسب انثالبي التفاعل القياسية لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ(Al_2O_{3(s)}) = -\,1670\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(Fe_2O_{3(s)}) = -\,822\ \text{kJ/mol}$$

تمرين 1-11

يحترق البنزين (C_6H_6) في الهواء ليعطي ثنائي اوكسيد الكاربون الغاز والماء السائل. احسب ΔH_r° لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$\Delta H_f^\circ(C_6H_{6(l)}) = 49\ \text{kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -394\ \text{kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -286\ \text{kJ/mol}$

ج: $-3271\ \text{kJ/mol}$

الحـــل :

باستخدام العلاقة اعلاه يمكن كتابتها للتفاعل على الصورة الاتية :

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma\, n\, \Delta H_f^\circ(\text{Products}) - \Sigma\, n\, \Delta H_f^\circ(\text{Reactants})$$

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(Al_2O_{3(s)}) + 2\Delta H_f^\circ(Fe_{(s)})] - [2\Delta H_f^\circ(Al_{(s)}) + \Delta H_f^\circ(Fe_2O_{3(s)})]$$

يجب ان نعرف قيمة $\Delta H_f^\circ(Al_{(s)}) = 0$ لان Al باثبت صوره وهي حالته الصلبة . كذلك قيمة $\Delta H_f^\circ(Fe_{(s)})$ تساوي صفراً وذلك لان الحديد الصلب هو الصورة الاثبت بالظروف القياسية .

$$\Delta H_r^\circ = [(-1670) + 2(0)] - [2(0) + (-\,822)]$$

$$= -\,848\ \text{kJ}$$

14-1 العمليات التلقائية Spontaneous Processes

تعرف العملية التلقائية بانها اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي. والتفاعل الذي يحدث من تلقاء نفسه عند ظروف معينة من درجة حرارة وضغط او تركيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (**Spontaneous reaction**).

ومن امثلة العمليات التلقائية الفيزيائية والكيميائية هي الاتي:

- سقوط الماء من اعلى الشلال، ولكن صعوده اليه مستحيل.
- انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد، ولكن عكس ذلك لايحدث مطلقاً.
- ذوبان قطعة السكر تلقائياً في كوب القهوة، ولكن السكر المذاب لايتجمع تلقائياً كما في شكله الابتدائي.
- انجماد الماء النقي تلقائياً تحت $0\ ^\circ C$ وينصهر الجليد تلقائياً فوق $0\ ^\circ C$ (عند ضغط **1 atm**).
- يصدأ الحديد تلقائياً عندما يتعرض للاوكسجين وللرطوبة (الماء)، ولكن صدأ الحديد لا يمكن ان يتحول تلقائياً الى حديد.
- تتفاعل قطعة الصوديوم **Na** بشدة مع الماء مكونة **NaOH** وهيدروجين H_2، ولكن H_2 لايتفاعل مع **NaOH** ليكون الماء والصوديوم.
- يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء، ولكن تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية، لاحظ الشكل (**1-4**).

توضح هذه الامثلة ان العمليات التي تجري تلقائياً بأتجاه معين لايمكنها ان تجري بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس في ظل الظروف نفسها.

لنسأل ماهو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً.

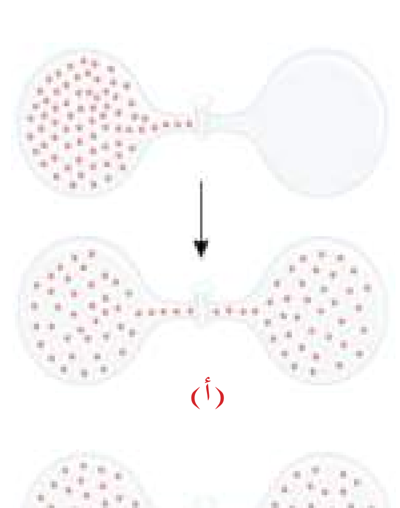
ان احد الاجوبة المقنعة لهذا السؤال هو ان جميع العمليات التلقائية يرافقها انخفاض في طاقة النظام الكلية (طاقة اقل تعني اكثر استقراراً)، اي: ان الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام، وهذا يوضح سبب انتقال الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد، وسبب سقوط الماء من اعلى الشلال.

يلاحظ ان اغلب التفاعلات التي يرافقها انخفاض في الطاقة اي الانثالبي، كما هو الحال في التفاعلات الباعثة للحرارة تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية مثل احتراق الميثان.

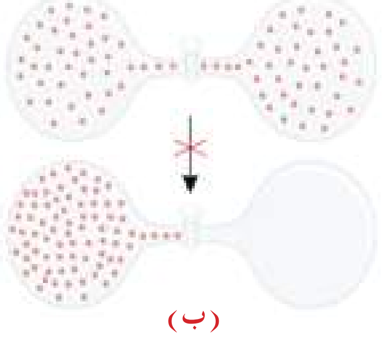
$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -890\ kJ$$



العمليات التلقائية وغير التلقائية



(أ)



(ب)

الشكل 1-4
(أ) يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء (ب) تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية.

وتفاعلات تعادل الحامض مع القاعدة

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -56\ kJ$$

ولكن هل ان هذا الافتراض يقودنا للقول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثاً للحرارة؟

الجواب :

لايمكن تعميم هذا الافتراض وذلك لسبب بسيط جداً هو ان هنالك بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تكون ماصة للحرارة وتحدث تلقائياً، وعلى سبيل المثال :

- ذوبان كلوريد الامونيوم NH_4Cl في الماء يحدث تلقائياً وهو عملية ماصة للحرارة.

$$NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad \Delta H^\circ_r = +\ 14kJ$$

- وتفكك اوكسيد الزئبق HgO هو تفاعل تلقائي وهو تفاعل ماص للحرارة.

$$2HgO_{(s)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = 91\ kJ$$

- وانصهار الجليد في درجة حرارة الغرفة عملية تلقائية بالرغم من ان العملية ماصة للحرارة.

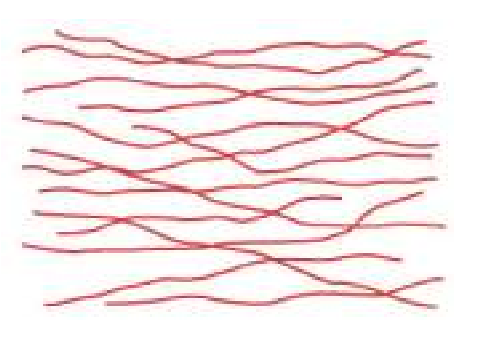
$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{fus} = 6\ kJ/mol$$

- وتبخر الماء عملية ماصة للحرارة لكنها تحدث تلقائياً ايضاً.

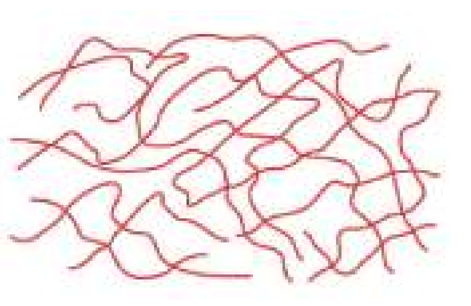
$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H_{vap} = 44\ kJ/mol$$

ومما تقدم يمكن القول انه من الممكن حدوث تفاعل ماص للحرارة تلقائياً، ويمكن لتفاعل باعث للحرارة ان يكون غير تلقائي. او بكلمات اخرى، لايمكننا ان نقرر بشكل مطلق فيما اذا كان التفاعل يجري ام لا يجري بشكل مبسط اذا كان باعثاً او ماصاً للحرارة. ولعمل هذا النوع من التوقع نحتاج الى دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى بالانتروبي.

15-1 الانتروبي Entropy



$S\downarrow$ ↑انتظام



$S\uparrow$ ↑لاانتظام (عشوائية)

من اجل التنبؤ بتلقائية عملية ما نحتاج الى ادخال دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى الانتروبي ويرمز لها بالرمز (S) والتي تعرف بانها مقياس للعشوائية او لاانتظام النظام. فالانتروبي دالة ثرموداينمكية تصف الى اي مدى تصل درجة لا انتظام النظام. فكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (عشوائية اكبر) كانت قيمة الانتروبي كبيرة. وكلما كان النظام اكثر انتظاماً (اقل عشوائية) كانت قيمة الانتروبي صغيرة.

ان الانتروبي دالة حالة شأنها شأن الانثالبي حيث تم حسابها نظرياً وتكاد تكون قريبة للقيمة الحقيقية يقاس التغير الحاصل في الانتروبي.

$$\Delta S = S_f - S_i$$

حيث S_f الانتروبي النهائية (f من **final** وتعني نهائي)، و S_i الانتروبي الابتدائية (i من **initial** وتعني ابتدائي).

ان جميع التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية السابقة والتي تجري بشكل تلقائي يرافقها دائماً زيادة في اللا أنتظام (اي زيادة في قيمة الانتروبي). فكلوريد الامونيوم يذوب في الماء تلقائياً.

$$NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad \Delta H^\circ_r = +14\,kJ$$

يصاحب عملية الذوبان هذه تكون ايونات في المحلول المائي التي هي اقل انتظاماً من جزيئات كلوريد الامونيوم الصلب. وعندما يتبخر الماء السائل، تكون جزيئات البخار اقل انتظاماً من جزيئات الماء السائل التي بدورها تكون اقل انتظاماً من جزيئات الجليد. وبشكل عام فإن انتروبي الحالة الغازية تكون دائماً اكبر من انتروبي الحالة السائلة التي بدورها تكون اكبر من قيمة انتروبي الحالة الصلبة، لاحظ الشكل (1-5).

تحدث الزيادة في انتروبي النظام نتيجة للزيادة في طاقة التشتت، والان سندرس عدداً من العمليات التي تقود الى تغير في انتروبي النظام بدلالة التغير في حالات النظام.

ففي عملية الانصهار تكون الذرات او الجزيئات في الحالة الصلبة محصورة في مواقع ثابتة. وعند الانصهار فان هذه الذرات او الجزيئات تبدأ بالحركة لذا تتحرك خارج الشبكة البلورية مما يزيد من عشوائيتها لذا يحدث انتقال في الطور من الانتظام الى اللاانتظام يصاحبه زيادة في الانتروبي. وبشكل مشابه، نتوقع ان تؤدي عملية التبخر الى زيادة في انتروبي النظام كذلك.

ان هذه الزيادة اكبر من تلك التي في عملية الانصهار، بسبب ان الذرات والجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكثر لملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه.

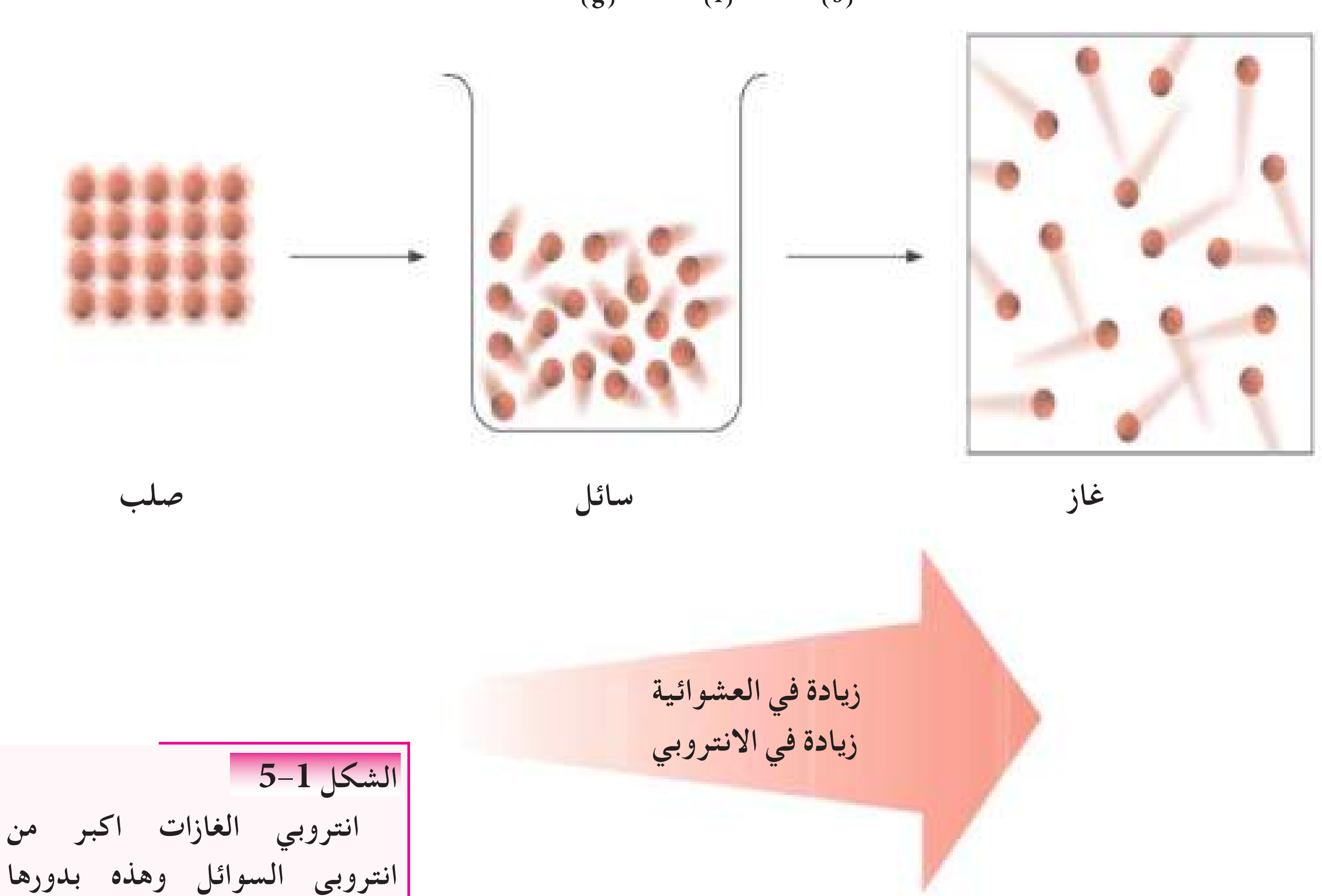
تقود العمليات التي تجري في المحلول غالباً الى زيادة في الانتروبي. فعندما تذوب بلورات السكر في الماء، يتكسر النظام الهيكلي المنتظم للسكر (المذاب) وكذلك جزء من الانتظام الهيكلي للماء (المذيب). وعليه يكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معاً. وعند اذابة مادة صلبة ايونية مثل كلوريد الصوديوم **NaCl** ، فان الزيادة في الانتروبي تحصل نتيجة عاملين هما:

أ – عملية تكوين المحلول (خلط المذاب مع المذيب)

ب– تفكك المركب الصلب الى ايونات.

يزيد التسخين ايضاً من انتروبي النظام، فالتسخين اضافة لزيادته الحركات الانتقالية للجزيئات يقوم بزيادة الحركات الدورانية والاهتزازية. اضافة لذلك، بزيادة درجة الحرارة، تزداد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية. وعليه ان التسخين يزيد من عشوائية النظام لذا تزداد انتروبي النظام.

$$\Delta S_{(g)} > \Delta S_{(l)} > \Delta S_{(s)}$$



الشكل 1-5
انتروبي الغازات اكبر من انتروبي السوائل وهذه بدورها اكبر من انتروبي المواد الصلبة.

مثال 1-9

تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي ΔS اكبر او اقل من الصفر للعمليات الاتية :

أ) تجمد كحول الاثيل

ب) تبخر سائل البروم

جـ) ذوبان الكلوكوز في الماء

د) تبريد غاز النتروجين من $80\ ^\circ C$ الى $20\ ^\circ C$.

الحــل :

أ) بما ان عملية الانجماد تحول كحول الاثيل السائل الى كحول الاثيل الصلب الذي تكون فيه جزيئات الكحول اكثر انتظاماً لذا فالتغير في الانتروبي اصغر من الصفر ($\Delta S < 0$).

ب) تحول البروم السائل الى بخار البروم يزيد من عشوائية الجزيئات وبالتالي فالتغير في الانتروبي اكبر من الصفر ($\Delta S > 0$).

جـ) تنتشر جزيئات الكلوكوز الصلب في الماء ما يؤدي الى زيادة العشوائية اي التغير في الانتروبي اكبر من الصفر ($\Delta S > 0$).

د) يقلل تبريد غاز النتروجين من $80\ ^\circ C$ الى $20\ ^\circ C$ من عشوائية النظام ما يؤدي الى نقصان في الانتروبي ($\Delta S < 0$).

تمرين 1-12

كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات الاتية :

أ) تكثف بخار الماء .

ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع .

جـ) تسخين غاز H_2 من $20\ ^\circ C$ الى $80\ ^\circ C$.

د) تسامي اليود الصلب .

1-15-1 حساب الانتروبي القياسية للتفاعلات الكيميائية

يُمَكننا علم الثرموداينمك من حساب قيمة الانتروبي التي سنرمز لها بالرمز S° لجميع العناصر والمركبات الكيميائية والتي يمكن استخدامها لقياس التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS°_r للتفاعل الكيميائي بأستخدام العلاقة الاتية :

$$\Delta S^\circ_r = \Sigma\, n\, S^\circ(\text{Products}) - \Sigma\, n\, S^\circ(\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناتجة (Products) اما (Σ) فتعني مجموع .

فللتفاعل الكيميائي العام الاتي :

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

التغير في الانتروبي القياسية ΔS_r° لهذا التفاعل تساوي باستخدام العلاقة اعلاه الى الاتي :

$$\Delta S_r^\circ = [g\,S^\circ(G) + h\,S^\circ(H)] - [a\,S^\circ(A) + b\,S^\circ(B)]$$

يوضح الجدول (1-4) بعض قيم الانتروبي القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية. ولابد ان نشير هنا الى ان وحدة الانتروبي حسب النظام الدولي للوحدات هي $(J/K.mol)$.

مثال 1-10

احسب التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$$

اذا علمت ان

$S^\circ(CO) = 198\ J/K.mol$ و $S^\circ(CO_2) = 214\ J/K.mol$

$S^\circ(O_2) = 205\ J/K.mol$

الحــل :

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma\, n\, S^\circ(Products) - \Sigma\, n\, S^\circ(Reactants)$$

$$\Delta S_r^\circ = [2\,S^\circ(CO_2)] - [2S^\circ(CO) + S^\circ(O_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2 \times 214]\ J/K.mol - [2 \times 198 + 205]\ J/K.mol$$

$$\Delta S_r^\circ = -173\ J/K.mol$$

الجدول 1-4

قيم الانتروبي لبعض العناصر والمركبات الكيميائية

المواد	S° $(J/K.mol)$
$H_2O_{(l)}$	70
$H_2O_{(g)}$	189
$Br_{2(l)}$	152
$Fe_{(s)}$	27
$C_{(diamond)}$	2
$C_{(graphite)}$	6
$CH_{4(g)}$	186
$C_2H_{6(g)}$	230
$Ag_{(s)}$	43
$Ba_{(s)}$	67
$O_{2(g)}$	205
$Cl_{2(g)}$	223
$CO_{2(g)}$	214
$Fe_2O_{3(s)}$	87
$C_2H_{2(g)}$	201
$C_2H_{4(g)}$	220
$CuSO_{4(s)}$	66

تمرين 1-13

احسب التغير في الانتروبي ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$$

اذا علمت ان

$S^\circ(Fe_2O_3) = 87\ J/K.mol$

$S^\circ(O_2) = 205\ J/K.mol$

$S^\circ(Fe) = 27\ J/K.mol$

ج: $-549\ J/K.mol$

Gibbs Free Energy 16-1 طاقة كبس الحرة

في العام 1800 وجد العالم كبس (**Gibbs**) علاقة تربط بين الانثالبي (**H**) والانتروبي (**S**)، تتيح لنا التنبوء بتلقائية التفاعل بشكل ابسط من الاعتماد على أستخدام قيم الانثالبي والانتروبي كُلاً على انفراد. لذا ادخل العالم كبس دالة ثرموداينمكية جديدة سميت باسمه طاقة كبس الحرة ويرمز لها بالرمز **G** والتي تصف الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس **ΔH** و **ΔS** بثبوت درجة الحرارة والضغط. ويعرف التغير في طاقة كبس الحرة **ΔG** بعلاقة كبس الاتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$ (بثبوت درجة الحرارة والضغط)

وطاقة كبس الحرة (بعض الاحيان تسمى بالطاقة الحرة للسهولة) هي دالة حالة شأنها شأن الانثالبي والانتروبي. وتعدُّ طاقة كبس الحرة **ΔG** مؤشرا حقيقيا لتلقائية التغيرات الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية من عدمها.

وتدل اشارة طاقة كبس الحرة على الاتي:

ΔG قيمة سالبة ($\Delta G < 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي يجري تلقائياً.

ΔG قيمة موجبة ($\Delta G > 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي غير تلقائي (يحدث بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس).

ΔG صفرا ($\Delta G = 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي في حالة اتزان.

1-16-1 طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل
Standard Gibbs Free Energy of Reaction

تعرف طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل والتي يرمز لها بالرمز ΔG°_r (حيث **r** من **reaction** وتعني تفاعل) بانها التغير في قيمة الطاقة الحرة للتفاعل عندما يجري تحت الظروف القياسية للتفاعل ($25^\circ C$ وضغط **1 atm**).

ولحساب ΔG°_r لأي تفاعل يمكن استخدام قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية (**Standard Gibbs free energy of formation**) التي يرمز لها بالرمز ΔG°_f (حيث **f** من **formation** وتعني تكوين). تعرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية بأنها مقدار التغيير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط **1 atm**.

ويمكن ايجاد قيم طاقة كبس الحرة للتفاعل القياسية ΔG_r° بمعادلة تشبه معادلة ايجاد انثالبي التفاعل القياسية للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسية وعلى الصورة الآتية :

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma n \Delta G_f^\circ\ (Products) - \Sigma n \Delta G_f^\circ\ (Reactants)$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناتجة (Products) اما (Σ) فتعني مجموع.

فللتفاعل العام الاتي :

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

يكون التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لهذا التفاعل كالاتي :

$$\Delta G_r^\circ = [g\ \Delta G_f^\circ(G) + h\ \Delta G_f^\circ(H)] - [a\ \Delta G_f^\circ(A) + \Delta G_f^\circ(B)]$$

ويبين الجدول (1-5) قيم طاقة كبس الحرة القياسية للتكوين لبعض المركبات. ولا بد ان نذكر هنا ان قيمة ΔG_f° للعناصر باثبت صورها تساوي صفراً.

$$\Delta G_f^\circ\ (Element) = 0\ kJ/mol$$

حيث (Element) تعني عنصر، وان وحدة الطاقة الحرة القياسية حسب الوحدات الدولية هـــي (J / mol).

الجدول 1-5

قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية لبعض المركبات

المادة	ΔG_f° (kJ / mol)
$C_6H_{6(l)}$	173
$SO_{2(g)}$	-300
$CO_{(g)}$	-137
$CO_{2(g)}$	-394
$NO_{(g)}$	87
$NO_{2(g)}$	52
$NaCl$	-348
$HCl_{(g)}$	-95
$HBr_{(g)}$	-53
$CH_{4(g)}$	-51
C_2H_6	-33
C_2H_4	68
$Al_2O_{3(S)}$	-1576
Fe_2O_3	-741
$AgCl$	-110
ZnO	-318
$H_2O_{(g)}$	-229
$H_2O_{(l)}$	-237
$HF_{(g)}$	-273
$HI_{(g)}$	2
$H_2S_{(g)}$	-33
$NH_{3(g)}$	-17
$CaO_{(s)}$	-604

مثال 1-11

احسب طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm . وبين هل التفاعل يجري تلقائيا ام لا يجري عند هذه الظروف ؟

$$2C_6H_{6(l)} + 15O_{2(g)} \longrightarrow 12CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

اذا علمت ان

$\Delta G_f^\circ\ (C_6H_{6(l)}) = 173\ kJ/mol$
$\Delta G_f^\circ\ (CO_{2(g)}) = -394\ kJ/mol$
$\Delta G_f^\circ\ (H_2O_{(l)}) = -237\ kJ/mol$

الحــل :

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma n \Delta G_f^\circ\ (Products) - \Sigma n \Delta G_f^\circ\ (Reactants)$$

$$\Delta G_r^\circ = [12\ \Delta G_f^\circ\ (CO_2) + 6\ \Delta G_f^\circ\ (H_2O)] - [2\ \Delta G_f^\circ\ (C_6H_6) + 15\ \Delta G_f^\circ\ (O_2)]$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \times (-394 kJ/mol) + 6 \times (-237 kJ/mol)] - [2 \times 173\ kJ/mol + 15 \times 0]$$

$$\Delta G_r^\circ = -6496\ kJ$$

وبما ان القيمة سالبة فالتفاعل يجري بشكل تلقائي .

تمرين 14-1

جد قيمة ΔG_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm . وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً ام لا يحدث ؟

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

اذا علمت ان

$\Delta G_f^\circ\ (NO) = 87\ kJ/mol$
$\Delta G_f^\circ\ (NO_2) = 52\ kJ/mol$

ج: $-70\ kJ$ ، يحدث تلقائياً .

2-16-1 تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعلات الكيميائية

تُعَدُّ معادلة كبس معادلة مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، وذات علاقة وثيقة بالتغيرات التي تحدث في خواص النظام :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

وذلك لان استخدام قيم ΔG تغنينا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثالبي والانتروبي . يتضمن التغير في الطاقة الحرة ΔG حسب معادلة كبس عاملين مهمين يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي .

العامل الاول :

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الطاقة (الانثالبي) اقل مايمكن وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔH سالبة اي ان التفاعل باعث للحرارة

العامل الثاني :

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الانتروبي اعلى مايمكن . وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔS موجبة (اي تزداد خاصية عدم الانتظام) . وسبب ذلك يعود الى وجود ΔS ضمن الحد $(-T\,\Delta S)$ لذا فالقيمة الموجبة للانتروبي ΔS تساعد على جعل قيمة ΔG سالبة .

وملخص العاملين اعلاه الواجب توفرها حتى تكون العملية تلقائية بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة هما ان تكون ($\Delta S > 0$ و $\Delta H < 0$).

وبشكل عام تؤثر إشارة كل من ΔH و ΔS على قيم ΔG بالمعطيات الاربعة الاتية :

1- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيماً موجبة، فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T\,\Delta S$ اكبر بالمقدار من ΔH. ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T كبيرة .

2- اذا كانت ΔH قيمة موجبة و ΔS قيمة سالبة، فستكون قيمة ΔG دائما موجبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T.

3- اذا كانت ΔH قيمة سالبة و ΔS قيمة موجبة فستكون ΔG دائما سالبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T.

4- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيم سالبة فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T\,\Delta S$ اصغر بالمقدار من ΔH. ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T صغيرة.

وتعتمد درجة الحرارة التي ستجعل ΔG سالبة للحالتين 1 و 4 على القيم الحقيقية لكل من ΔH و ΔS للنظام. ويلخص الجدول (1-6) التأثيرات الممكنة التي تم وصفها تواً.

الجدول 1-6 العوامل المؤثرة على اشارة ΔG في العلاقة $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	مثال
+	+	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة العالية. وعند درجات الحرارة المنخفضة يكون التفاعل تلقائيا في الاتجاه الخلفي.	$2HgO_{(s)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$
+	-	ΔG دائما موجبة، يكون التفاعل غير تلقائي (يجري التفاعل تلقائيا بالاتجاه الخلفي) عند درجات الحرارة جميعها.	$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)}$
-	+	ΔG دائما سالبة يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة جميعها.	$2H_2O_{2(l)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$
-	-	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة المنخفضة. وعند درجات الحرارة العالية يصبح التفاعل تلقائيا بالاتجاه الخلفي.	$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$

يمكن استخدام علاقة كبس اذا تم قياس ΔH°_r و ΔS°_r للتفاعل عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm على الصورة الاتية :

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T\,\Delta S^\circ_r$$

مثال 1-12

للتفاعل الاتي:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

بالاستعانة بالمعلومات الاتية:

المادة	ΔH_f° kJ / mol	S° J / K.mol
$C_2H_5OH_{(l)}$	-278	161
$O_{2(g)}$	0	205
$CO_{2(g)}$	-394	214
$H_2O_{(l)}$	-286	70

احسب:

أ) ΔH_r°

ب) ΔS_r°

جـ) ΔG_r° عند الظروف القياسية للتفاعل.

الحـــل:

أ) حساب ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma n\, \Delta H_f^\circ (Products) - \Sigma n\, \Delta H_f^\circ (Reactants)$$

$$\Delta H_r^\circ = [2\Delta H_f^\circ (CO_2) + 3\,\Delta H_f^\circ (H_2O)] - [\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH) + 3\Delta H_f^\circ (O_2)]$$

$$\Delta H_r^\circ = [2(-394) + 3(-286)] - [(-278) + 3(0)] = -1368\ kJ/mol$$

ب) حساب ΔS_r°

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma n\, S^\circ (Products) - \Sigma n\, S^\circ (Reactants)$$

$$\Delta S_r^\circ = [2\,S^\circ (CO_2) + 3\,S^\circ (H_2O)] - [S^\circ (C_2H_5OH) + 3\,S^\circ (O_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2(214) + 3(70)]\ J/K.mol - [(161) + 3(205)]\ J/K.mol$$

$$\Delta S_r^\circ = -138\ J/K.mol$$

$$\Delta S_r^\circ\ (kJ/K.mol) = \Delta S_r^\circ\ (J/K.mol) \times \frac{1\,(kJ)}{1000\,(J)}$$

تمرين 1-15

احسب ΔG_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm.

$$C_5H_{12(l)} + 8O_{2(g)} \longrightarrow 5CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

حيث تم حساب ΔH_r° للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسية وكانت تساوي $\Delta H_r^\circ = -3536\ kJ/mol$.

وكذلك تم حساب ΔS_r° وكانت تساوي $\Delta S_r^\circ = 374\ J/K.mol$.

ج: $-3647.5\ kJ/mol$

تمرين 1-16

اذا كان لدينا التفاعل الاتي:

$$HCOOH_{(l)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$$

فاذا كانـــت قيمة ΔH_r° للتفاعل تساوي $16\ kJ/mol$ والتغير في الانتروبي ΔS_r° يســــاوي $234\ J/K.mol$. احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط 1 atm. وهل التفاعل تلقائي ام لا؟

ج: $-53.7\ kJ/mol$

تلقائي

$$\Delta S^\circ_r \ (kJ / K.mol) = -138 \ (\cancel{J} / K.mol) \times \frac{1 \ (kJ)}{1000 \ (\cancel{J})}$$

$$\Delta S^\circ_r \ (kJ / K.mol) = - 0.138 \ kJ / K.mol$$

جـ) حساب ΔG°_r

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ C$ الى وحدة الكلفن K.

$$T (K) = t (^\circ C) + 273 = 25 + 273 = 298 \ K$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \ \Delta S^\circ_r$$

$$\Delta G^\circ_r = - 1368 \ kJ / mol - 298 \ K \times (- 0.138 \ kJ / K.mol)$$

$$\Delta G^\circ_r = - 1327 \ kJ / mol$$

بما ان قيمة ΔG°_r للتفاعل سالبة فالتفاعل يحدث بشكل تلقائي عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm.

تمرين 17-1

التفاعل الغازي

$$N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

احسب:

أ- ΔG°_r عند الظروف القياسية $25^\circ C$ مبيناً هل يحدث التفاعل ام لا ولماذا؟

ب- ΔH°_r مبيناً هل التفاعل ماص للحرارة ام باعث للحرارة ولماذا؟

جـ- ΔS°_r مبيناً هل التفاعل يتحول الى حالة اكثر انتظاماً ام اقل انتظاماً ولماذا

علماً بأن ΔG°_f و ΔH°_f لـ NO_2 هي على التوالي مقاسة بوحدات kJ / mol (43 ، 52)

17-1 حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية

عرفنا في الفقرات السابقة الانثالبي القياسية للتغيرات الفيزيائية مثل انثالبي التبخر ΔH_{vap} والانصهار ΔH_{fus}، ونعلم جيداً ان المادة تتحول من حالتها الصلبة الى الحالة السائلة بدرجة حرارة تسمى درجة حرارة الانصهار T_m (m من melting وتعني انصهار)، وتتحول المادة من حالتها السائلة الى حالتها الغازية (البخار) عند درجة حرارة تسمى بدرجة الغليان T_b (b من boiling وتعني غليان). ان درجة حرارة الانصهار ودرجة حرارة الغليان هما درجتان حراريتان يحدث عندهما اتزان بين ضغط بخار الماء الصلب والسائل مع الضغط الجوي، هذا يعني ان قيمة ΔG عند هذه الدرجات بالتحديد تساوي صفراً. لذا تصبح علاقة كبس:

$$\Delta G = \Delta H - T \ \Delta S$$
$$0 = \Delta H_{tr} - T_{tr} \ \Delta S_{tr}$$

ومنها نحصل على ان:

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

حيث (tr من transition وتعني انتقال). فمثلاً تحول المادة من الحالة الصلبة الى السائلة (عملية الانصهار) تجري عند درجة حرارة الانصهار. لذا تكون المعادلة للانصهار على الصورة الاتية:

انتبه !

لابد ان نهتم هنا في هذا النوع من الاسئلة بوحدات ΔH°_r و ΔS_r التي يجب ان تكون هي نفسها. لذا لابد ان نحول وحدة J / K.mol للانتروبي الى وحدة kJ / K.mol .

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m}$$

حيث (fus من fusion وتعني انصهار) . اما عند تحول المادة من الحالة السائلة الى الغازية (عملية التبخر) فتحدث عند درجة حرارة الغليان وتكتب المعادلة اعلاه للتبخر على الشكل الاتي:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

حيث (vap من vaporization وتعني تبخر) . يجب التأكيد هنا على ان هذه المعادلات تكون سارية المفعول فقط عندما يكون النظام في حالة الاتزان (مثل الانصهار والتبخر والتسامي) .

انتبه !

هناك تغير فيزيائي اخر لم يتم التطرق اليه وهو تحول المادة من حالتها الصلبة الى الحالة الغازية مباشرة دون المرور بالحالة السائلة ويدعى هذا التغير بالتسامي (Sublimation) . وتساوي انثالبي التسامي مجموع انثالبيات الانصهار والتبخر لكونها دالة حالة.

علاقة تروتن Trouten Rule

لاحظ العالم تروتن (Trouten) ان قيمة ΔS_{vap} لاغلب السوائل عند درجة غليانها تساوي قيمة ثابتة هي (85 J / K.mol) لذا تصبح المعادلة الاخيرة بالشكل الاتي:

$$\Delta S_{vap} = 85\ J / K.mol = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

وهذه العلاقة تسمى معادلة تروتن التي تستخدم لحساب انثالبي التبخر للسوائل من معرفة درجة حرارة غليانها .

مثال 1-13

احسب انثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند الاتزان بوحدة kJ / mol اذا علمت ان درجة غليانه تساوي $69\,^{\circ}C$.

الحل:

نحول درجة الحرارة من وحدة $^{\circ}C$ الى وحدة الكلفن K.

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 69 + 273 = 342\ K$$

ومن علاقة تروتن

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = 85\ J / K.mol$$

$$\Delta H_{vap} = 85\ (J / K.mol) \times T_b(K) = 85\ J / K.mol \times 342\ K$$
$$= 29070\ J / mol$$

ونحول وحدة J / mol الى وحدة kJ / mol كالاتي:

$$\Delta H_{vap}\ (kJ / mol) = \Delta H_{vap}\ (\cancel{J} / mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (\cancel{J})}$$

$$\Delta H_{vap}\ (kJ / mol) = 29070\ (J / mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (J)}$$

$$\Delta H_{vap}\ (kJ / mol) = 29\ kJ / mol$$

تمرين 1-18

احسب التغيير في الانتروبي J / K.mol للتحول الاتي:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$
$$\Delta H_{vap} = 44\ kJ / mol$$

عند درجة غليان الماء $100\,^{\circ}C$.

ج: 118 J / K.mol

1-1 اختر الجواب الصحيح مع بيان السبب بوضوح

1- يتفاعل فلز الصوديوم مع الماء تلقائياً ويتكون محلول هيدروكسيد الصوديوم مع أنبعاث حرارة فأن :

أ- ΔG > صفر ب- ΔS > صفر ج- ΔH > صفر

2- يتسامى الجليد تلقائياً عندما تكون :

أ- $\Delta H > T\Delta S$ ب- $T\Delta S > \Delta H$ ج- $\Delta H = T\Delta S$

3- عند زيادة الضغط على غاز في اناء مغلق بدرجة حرارة ثابتة فأن قيمة ΔS° تصبح :

أ- موجبة ب- سالبة ج-صفر

4- تفاعل ما غير تلقائي حيث قيمة $T\Delta S > \Delta H$ لجعله تلقائي تقترح :

أ- تبريد التفاعل ب- تسخين التفاعل ج- لا يمكن جعله تلقائي

5- اذا كان تفاعل ما باعثاً للحرارة وتصاحبه زيادة في الانتروبي فأنه يكون :

أ- تلقائي ب- غير تلقائي ج-متزن

6- للتفاعل الغازي الاتي $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$ قيمة ΔS° للتفاعل :

أ- صفر ب- موجبة ج-سالبة

2-1 عرف المصطلحات الاتية : النظام، المحيط، المجموعة، النظام المفتوح، دالة الحالة، النظام المعزول، الجول، النظام المغلق، القانون الاول الثرموداينمكي، الانتروبي .

3-1 احسب كميــة الحرارة المنبعثة بوحـدات (kJ) من 350 g زئبق عنـد تبريدها من 77°C الى 12°C. اذا علمت ان الحرارة النوعية للزئبق (0.14 J / g. °C).

ج : −3.2 kJ

4-1 سخنت عينة من مادة مجهولة كتلتها 155 g من درجة حرارة 25°C الى 40°C، ما ادى الى امتصاص حرارة مقدارها 5700 J . احسب الحرارة النوعية لهذه المادة .

ج : 2.45 J / g . °C

5-1 4.5 g من حبيبات ذهب امتصت 276 J من الحرارة عند تسخينها ، فإذا علمت ان درجة الحرارة الابتدائية كانت 25°C . احسب درجة الحرارة النهائية التي سُخنت اليها ، اذا علمت ان الحرارة النوعية للذهب 0.13 J / g. °C .

ج : 496.8 °C

6-1 جد قيمة ΔG°_{r} للتفاعل $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ الذي يجري بالظروف القياسية اذا اعطيت المعلومات الاتية :

$$\Delta H^{\circ}_{f}(CO) = -110.5\ kJ/mol\ ,\ \Delta H^{\circ}_{f}(CO_2) = -393.5\ kJ/mol$$

$$S^{\circ}(O_2) = 205\ J/K.mol,\ S^{\circ}(CO) = 198\ J/K.mol,\ S^{\circ}(CO_2) = 214\ J/K.mol$$

ج : −514.4 kJ

7-1 للتحول $H_2O_{(L)} \longrightarrow H_2O_{(S)}$ وجد أن $\Delta H = 6\ kJ$ و $\Delta S = 22\ J/K.mol$ بين ذلك رياضياً مع ذكر السبب في اي درجة حرارية من الدرجات الآتية يكون تحول الجليد الى سائل تلقائياً (250K أم 300K)

ج : عند $300\ K$

8-1 في مسعر حراري وضع $2.6\ g$ من الاستيلين C_2H_2 ($M = 26\ g/mol$) فوجد ان كمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق تساوي $130\ kJ$. آحسب انثالبية التكوين القياسية للاستيلين اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^{\circ}(CO_2) = -393.5\ kJ/mol,\ \Delta H_f^{\circ}(H_2O) = -286\ kJ/mol$$

ج : $227\ kJ/mol$

9-1 احسب التغير في انثالي التكوين القياسية $\Delta H_f^{\circ}(Al_2O_3)$ والتغير في انثالبي الاحتراق القياسية ΔH_c° (Al) في التفاعل الآتي :

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(s)} \qquad \Delta H_r^{\circ} = -3340\ kJ$$

ج : $-1670\ kJ/mol$; $-835\ kJ/mol$

10-1 اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية . من المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وضغط $1\ atm$.

$$(1)\ \ H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)} + 185\ kJ$$

$$(2)\ \ 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + 484\ kJ$$

احسب ΔH_r° للتفاعل الاتي :

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_r^{\circ} = ?\ kJ$$

ج : $-114\ kJ$

11-1 تفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة الاتية : $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ قيمة ΔS_r° للتفاعل $160\ J/K.mol$ فإذا علمت ان ΔH_f° لكل من $CaCO_3, CaO, CO_2$ هي على التوالي بوحدات kJ/mol ($-1207, -635, -393.5$) جد :

1) ΔH_r° للتفاعل ثم ارسم مخطط للطاقة

2) ΔG_r° للتفاعل

3) درجة الحرارة التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي

ج : 1) 178.5   2) 130.8   3) اكبر من $1115.6\ K$

12-1 ما هي وحدات الانثالبي والانتروبي وطاقة كبس الحرة بالوحدات الدولية (SI) .

13-1 ما المقصود بالتعابير الاتية : الكيمياء الحرارية ، عملية باعثة للحرارة ، عملية ماصة للحرارة .

14-1 التفاعلات الآتية عند $25\ ^\circ C$

$$CCl_{4(L)} + H_{2(g)} \longrightarrow HCl_{(g)} + CHCl_{3(L)} \qquad \Delta H^\circ_r = -91.34\ kJ \text{ و } \Delta G^\circ_r = -103.72\ kJ$$

$$3Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H^\circ_r = 235.8\ kJ \text{ و } \Delta G^\circ_r = 195.7\ kJ$$

على فرض ان ΔH°_r و ΔS°_r لكلا التفاعلين لا تتغير عند تغير درجة الحرارة جد

أ- ΔG_r للتفاعل الاول عند $65\ ^\circ C$

ب- ΔG_r للتفاعل الثاني عند $1000K$

ج : أ- $-105\ kJ$ ج :ب- $102\ kJ$

15-1 للتفاعل $2O_3 \longrightarrow 3O_2$ عند $25\ ^\circ C$ وضغط $1atm$ قيمة S° لـ $O_2 = 205\ J/K.mol$ و S° لـ $O_3 = 239\ J/K.mol$ و ΔG°_f لـ $O_3 = 163\ kJ/mol$ احسب ΔH°_f لـ O_3

ج : $142.6\ KJ/mol$

16-1 احسب انثالي التكوين القياسية للمركب $HPO_{3(s)}$ اذا اعطيت المعلومات الاتية :

$$P_4O_{10(s)} + 4HNO_{3(l)} \longrightarrow 4\,HPO_{3(s)} + 2N_2O_{5(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = -180\ kJ$$

ΔH°_f للمركبات الاتية :

$\Delta H^\circ_f\ (HNO_3) = -174\ kJ/mol$ و $\Delta H^\circ_f\ (P_4O_{10}) = -2984\ kJ/mol$

$\Delta H^\circ_f\ (N_2O_5) = -43\ kJ/mol$

ج : $-943.5\ kJ/mol$

17-1 ماذا نعني بالعملية التلقائية. وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية.

18-1 ماذا نعني بدالة الحالة، واعط مثالاً على كميتين تعدان دالة حالة ومثال على دالة مسار (دالة غير حالة).

19-1 لماذا من الضروري بيان الحالة الفيزيائية عند كتابة التفاعلات الحرارية.

20-1 ما الفرق بين الحرارة النوعية والسعة الحرارية ؟ ما هي وحدات هاتين الكميتين.

21-1 ما الفرق بين الخواص المركزة والخواص الشاملة مع اعطاء امثلة لكل منها.

22-1 للتفاعل $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ احسب قيمة ΔS°_r للتفاعل بوحدات $J/K.mol$ علماً بإن :

$$\Delta H^\circ_f\ (H_2O) = -242\ kJ/mol\ ,\ \Delta G^\circ_f\ (H_2O) = -228\ kJ/mol$$

ج : $-94\ J/K.mol$

23-1 جد انثالبية التكوين القياسية لغاز الأثيلين C_2H_4 أذا علمت أن حرارة الاحتراق القياسية لكل من H_2 و C و C_2H_4 هي على التوالي مقاسة بوحدات kJ/mol (-286 ، -394 ، -1411)

ج : $51\ kJ$

24-1 عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي $2.4\ kJ/^\circ C$ فإن درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار $0.12\ ^\circ C$، احسب التغير في الانثالبي لهذا التفاعل بوحدات الجول.

ج : $-288\ J$

25-1 جد ΔH_f° لـ Fe_2O_3 من انثالبيات التفاعلات الآتية :

$$2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al + 3O_2 \qquad \Delta H = 3340\ kJ$$

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3 \qquad \Delta H = -848\ kJ$$

ج : $-822\ kJ/mol$

26-1 ما قيمة ΔS_r لانصهار الجليد عند الاتزان بوحدات $J/K.mol$ اذا علمت ان انثالبية التكوين القياسية للماء تساوي $-286\ \ kJ/mol$ وانثالبية التكوين القياسية للجليد تساوي $-292\ \ kJ/mol$ ؟

ج : $22\ J/K.mol$

27-1 عرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية وما هي وحداتها .

28-1 اذا علمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO , H_2 , CH_3OH بوحـــــــــــــدات kJ/mol هي على التوالي (-284 , -286 , -727) احسب ΔH_r° باستخدام قانون هيس للتفاعل الاتي :

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

ج : $-129\ kJ$

29-1 اذا تم حرق عينة كتلتها $1.5\ g$ من حامض الخليك CH_3COOH (الكتلة المولية للحامض $= 60\ g/mol$) بوجود كمية وافية من الاوكسجين ، وكان المسعر يحتوي على $750\ g$ من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2\ J/g.^\circ C$) . فإذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من $24^\circ C$ الى $28^\circ C$ ، احسب كمية الحرارة التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض ، على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة .

ج : $-504000\ \ J/mol$

30-1 علل مايأتي على ضوء علاقة كبس $(\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S)$

1 - عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية .

2 - لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية .

3 - يذوب غاز ثنائي اوكسيد الكبريت في الماء تلقائياً ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه .

4- لا تتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية.

5- تفكك اوكسيد الزئبق II يكون تلقائي دائماً عند درجات الحرارة العالية وليس بالظروف الاعتيادية.

6- ينجمد الماء تلقائياً بدرجات الحرارة المنخفضة جداً وليس بالظروف الاعتيادية.

7- يتحلل الاوزون الى الاوكسجين تلقائياً بالظروف الاعتيادية.

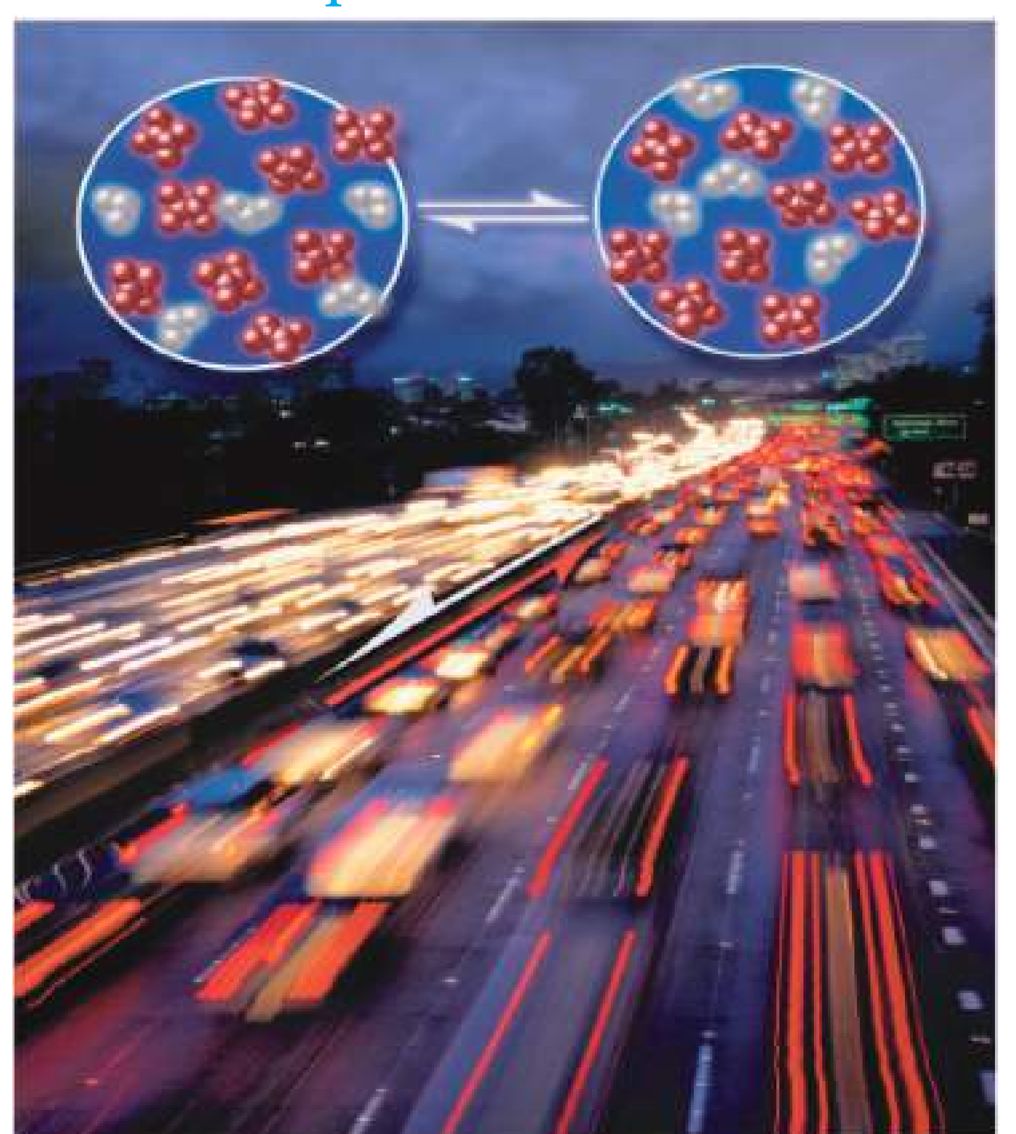
8- بعض الاملاح تذوب في الماء تلقائياً بالرغم من ان عملية ذوبانها تصاحبها امتصاص حرارة.

الفصل الثاني

2

الاتزان الكيميائي

Chemical Equilibrium



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يميز بين التفاعلات الانعكاسية وغير الانعكاسية.
- يفهم كيفية وصول التفاعل الى حالة الاتزان.
- يجد ثوابت الاتزان K_c و K_p.
- يوضح أهمية قيمة ثابت الاتزان لتحديد اتجاه التفاعل.
- يبين العلاقة بين ثابت الاتزان و ΔG
- يتعرف على قاعدة لو شاتليه وتأثير العوامل المؤثرة على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان.

1-2 التفاعلات غير الانعكاسية والانعكاسية

Irreversible and Reversible Reactions

تقسم التفاعلات الكيميائية حسب اتجاه التفاعل الى تفاعلات تامة والتي تسمى تفاعلات غير انعكاسية (**Irreversible reactions**) التي يتم فيها استهلاك احد أو جميع المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك بسهم واحد ($\longrightarrow$) فعلى سبيل المثال عند احتراق وقود السيارات (البانزين) احتراقاً تاماً ينتج عنه تكوين غاز ثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء، هذه العملية غير انعكاسية فمن الصعوبة جداً، اذا لم نقل مستحيلة، أن نتمكن من اعادة ثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء الناتج من هذه العملية الى بانزين مرة اخرى، مثل هذه التغيرات نقول انها حدثت باتجاه واحد وانها تفاعلات تامة غير انعكاسية، ومن أمثلتها :

1 - إضافة محلول حامض الكبريتيك الى محلول هيدروكسيد الصوديوم وتكون ملح كبريتات الصوديوم وماء.

$$H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

2 - إضافة حامض الهيدروكلوريك الى كاربونات الصوديوم وتصاعد غاز ثنائي أوكسيد الكاربون CO_2 :

$$Na_2CO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2\,NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

تعرف التفاعلات غير الانعكاسية بأنها: **التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها (عند ظروف معينة) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة، ولايكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها، القدرة على أن تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها.**

أما النوع الاخر من التفاعلات فهي التفاعلات غير التامة وتسمى بالتفاعلات الانعكاسية (**Reversible reactions**)، وهي تفاعلات لاتستهلك المواد المتفاعلة فيها كلياً بسبب أن المواد الناتجة تبدأ بتكوين المواد المتفاعلة ويستمر هذا الوضع مهما طال وقت التفاعل، أي لايتم فيها استهلاك المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك في المعادلة بوضع سهمين متعاكسين ($\rightleftharpoons$) للدلالة على ذلك.

هنالك الكثير من التغيرات الكيميائية المعروفة تكون انعكاسية، فمثلاً تتم عملية التنفس بطريقة التبادل الغازي حيث إن الدم القادم الى الحويصلات

الرئوية يكون محملاً ببخار الماء وغاز CO_2، فيطرح الدم هذه المواد ويأخذ غاز الاوكسجين فيصبح دماً مؤكسجاً ثم يعطي الاوكسجين بعملية التنفس الداخلي ويأخذ بخار الماء و CO_2 وهكذا تستمر عملية التنفس.
وهنالك الكثير من الامثلة التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية الانعكاسية ومنها:

1 - تفاعل حامض الخليك مع كحول الاثيل وتكوين خلات الاثيل والماء:

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3CH_2OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

2 - تفاعل غاز الهيدروجين مع بخار اليود لتكوين غاز يوديد الهيدروجين (في نظام مغلق):

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} \uparrow$$

تعرف التفاعلات الانعكاسية بأنها (التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحول المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل، ويكون للمواد الناتجة المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها مرة اخرى).

2 - 2 التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان

اغلب التفاعلات الانعكاسية، كما ذكرنا سابقاً، هي تفاعلات تستمر باتجاهين متعاكسين بظروف التفاعل نفسها. فمثلاً عند ظروف مناسبة يتفاعل غاز H_2 مع غاز N_2 لتكوين غاز الامونيا NH_3. في بداية هذا التفاعل يكون التفاعل الامامي سريعاً R_f (R_f سرعة التفاعل الامامي، حيث f من **forward** وتعني امامي) باتجاه تكوين الامونيا، بمرور الوقت وبزيادة تركيز الامونيا وعند ظروف التفاعل نفسها تتحلل الامونيا الناتجة لتكوين غازي H_2 مع N_2 بسرعة مقدارها R_b (R_b سرعة التفاعل الخلفي، حيث b من **backward** وتعني خلفي). يستمر كلا التفاعلين بالاتجاهين المتعاكسين (الامامي والخلفي) حتى يصل التفاعل الى حالة معينة تتساوى عندها سرعتي التفاعلين الامامي والخلفي ($R_f = R_b$) فيصل التفاعل الى حالة تدعى بحالة الاتزان الكيميائي:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

حيث k_f يمثل ثابت سرعة التفاعل الامامي و k_b يمثل ثابت سرعة التفاعل الخلفي.

تظهر التفاعلات التي تصل الى حالة الاتزان وكأنها قد توقفت، لكنها في الحقيقة لاتزال مستمرة وتجري في كلا الاتجاهين، لأن حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي (حركي) وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن). أي أن التفاعل مستمر وبكلا الاتجاهين الامامي والخلفي بالمقدرة والسرعة ذاتها. بعبارة اخرى لهذا التفاعل يكون معدل سرعة التكوين تساوي معدل سرعة التفكك، وتكون تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند حالة الاتزان ثابتة دون تغير، مالم يحدث أي تغيير على الظروف التي يتم عندها التفاعل وكما هو موضح في الشكل (2-1).

الشكل 2-1
وصول التفاعل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية

3-2 التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغيرالمتجانسة

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (**Reversible homogenous reactions**) هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها (علماً بأن جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق):

1 - تفاعل غازي

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$$

2 - تفاعل في محلول

$$HCOOH_{(aq)} + CH_3OH_{(aq)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

3 - تفاعل صلب

$$Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$

اما التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة فهي التفاعلات التي توجد فيها المواد المتفاعلة والناتجة في اكثر من طور واحد ومن امثلتها (علماً انَ جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق).

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

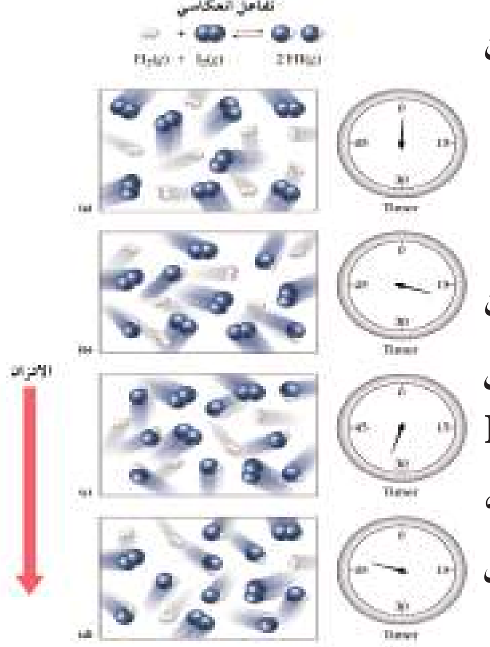
$$2\,NaHCO_{3(s)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$2\,Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HgO_{(s)}$$

2 - 4 حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة

عند خلط مول واحد من غاز الهيدروجين مع مول واحد من غاز اليود في إناء التفاعل لتكوين غاز يوديد الهيدروجين عند 445°C فالمفروض أن يتكون 2مول من يوديد الهيدروجين حسب المعادلة الاتية:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$



الشكل 2-2
التفاعل الانعكاسي يصل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية عليه.

لكن وجد عملياً بتحليل الخليط عندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان الكيميائي الديناميكي انه يحتوي 78% من غاز HI و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين بحالتيهما الجزيئية، وبالمثل اذا سخن غاز HI النقي عند درجة الحرارة نفسها فانه يتفكك الى غازي الهيدروجين واليود، ويحتوي الخليط دائماً على 78% من غاز HI عند الاتزان و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين كما موضح في الشكل (2-2).

يطلق على العلاقة التي تربط بين سرعة التفاعل الكيميائي وتراكيز المواد قانون فعل الكتلة والذي ينص **"عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاهاً كان تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة"**.

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة وللتفاعل المشار اليه اعلاه

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)}$$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الامامي R_f وسرعة التفاعل الخلفي R_b رياضياً وحسب قانون فعل الكتلة كالاتي:

$$R_f = k_f [H_2][I_2]$$

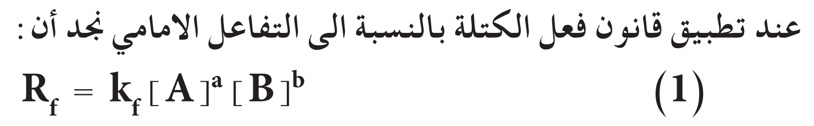
$$R_b = k_b [HI]^2$$

2 - 5 ثابت الاتزان Equilibrium Constant

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الاتي:

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

حيث A وB و G و H تمثل المواد المتفاعلة والناتجة أما a وb وg و h فتمثل اعداد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة.



عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة الى التفاعل الامامي نجد أن :

$$R_f = k_f [A]^a [B]^b \qquad (1)$$

اما عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة إلى التفاعل الخلفي نحصل على العلاقة :

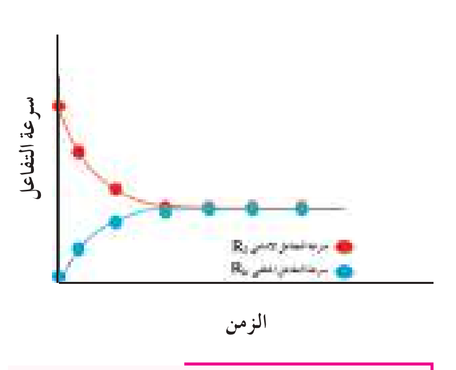
$$R_b = k_b [G]^g [H]^h \qquad (2)$$

حيث k_f و k_b تمثل ثابتي تناسب سرعة التفاعل الامامي والخلفي على التوالي . وعند حصول الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي $R_f = R_b$ ، (الشكل 2 – 3) لذا نحصل على الاتي :

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [G]^g [H]^h \qquad (3)$$

وبترتيب المعادلة (3) نحصل على العلاقة :

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (4)$$



الشكل 2-3
حالة الاتزان لتفاعل مزيج غازي يبين التفكك والتكون وسرعة الوصول الى حالة الاتزان .

ان قسمة قيمة ثابتة k_f على قيمة ثابتة اخرى k_b هو مقدار ثابت اخر يعرف بثابت الاتزان K_{eq} (حيث eq من **equilibrium** وتعني اتزان) ، لذا تصبح المعادلة (4) على الصورة الاتية :

$$K_{eq} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (5)$$

يعرف ثابت الاتزان K_{eq} بانه النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي (k_f) وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي (k_b) .

وعند قياس تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند حصول الاتزان بالمولارية [M] فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_c (K_c ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية ، حيث c من **concentration** وتعني تركيز) ويصطلح على عدم كتابة وحدات لهذا الثابت . ويعرف بانه حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة ، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة . وبما إن المعادلة رقم (5) عبر عنها بكتابة التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة والناتجة فيكون ثابت الاتزان لها K_c بدلاً عن K_{eq} وتكتب على الصورة الاتية :

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (6)$$

مثال 2 – 1

للتفاعل المتزن الاتي :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

وجد ان ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f يساوي 0.11 وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.05 . احسب ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل .

الحـــل

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{0.11}{0.05} = 2.2$$

تمرين 2 – 1

تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.02 . احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f.

ج : 0.0848

وعندما تكون المواد المشتركة في التفاعل والناتجة في حالتها الغازية يكون من السهولة قياس ضغوطها الجزئية اكثر من قياس تراكيزها المولارية ، لذا من المناسب التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي (P) لذلك فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_p) K_p ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية ، حيث P من Pressure وتعني ضغط) . وعندما يعبر عن الكميات الغازية الداخلة في التفاعل بدلالة ضغوطها الجزئية يعبر عن ثابت الاتزان لها حسب المعادلة رقم (5) على الصورة الاتية :

$$K_p = \frac{P_G^g \times P_H^h}{P_A^a \times P_B^b} \qquad (7)$$

يعرف ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p بانه (**حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع الى اس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة**) ، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة .

ومن المهم ذكره هنا أن في التفاعلات المتجانسة التي تكون فيها جميع المواد المتفاعلة والناتجة في الطور الغازي يجب ان يشتمل ثابت الاتزان على النسبة بين حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد الناتجة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة الى حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد المتفاعلة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة كما هو موضح في المعادلة رقم (7) .

اما في التفاعلات غير المتجانسة والتي تحتوي على مواد باكثر من طور واحد كما هو في تفاعل التفكك الحراري لبيكاربونات الصوديوم (صودا الخبز) التالي فيحذف عند كتابة ثابت الاتزان له المواد الصلبة والسائلة النقية.

$$2NaHCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

تصل التفاعلات غيرالمتجانسة الى حالة الاتزان شأنها شأن التفاعلات المتجانسة . فاذا تم وضع بيكاربونات الصوديوم في وعاء مغلق وتمَ تسخينها فسيصل التفاعل في لحظة معينة الى حالة الاتزان.

$$2NaHCO_{3(s)} \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

وثابت الاتزان لهذا التفاعل يكتب على الصورة الاتية:

$$K_c = \frac{[Na_2CO_3][CO_2][H_2O]}{[NaHCO_3]^2}$$

ويمكن حذف تراكيز المواد الصلبة والسائلة من علاقة ثابت الاتزان (لأن المواد الصلبة والسائلة النقية يبقى تركيزها ثابتاً مهما تغيرت كمياتها، حتى وان تغير الحجم فإن النسبة بين كمية هذه المواد الى الحجم ستبقى ثابتة). لذا فعند كتابة علاقة ثابت الاتزان للتفاعلات غير المتجانسة يجب كتابته بدون تراكيز المواد الصلبة والسائلةالنقية. فثابت الاتزان للتفكك الحراري لبيكاربونات الصوديوم يكتب على الشكل الاتي:

$$K_c = [CO_2][H_2O]$$

او بدلالة الضغوط الجزئية يساوي K_p الاتي:

$$K_p = P_{CO_2} P_{H_2O}$$

تمرين 2 - 2

اكتب ثوابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية K_c وثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p للتفاعلات التالية إن أمكن.

(1) $2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$

(2) $3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)}$

(3) $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)}$

(4) $H_2O_{(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$

(5) $2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$

(6) $C_6H_5COOH_{(aq)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

(7) $2NO_{2(g)} + 7H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 4H_2O_{(l)}$

2 - 6 حساب ثابت الاتزان K_{eq}

يمكن إيجاد قيمة ثابت الاتزان بوساطة قياس تراكيز جميع المواد المتفاعلة والناتجة عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان، حيث يتم تعويض هذه القيم في علاقة ثابت الاتزان للتفاعل المعين عند درجة حرارة ثابتة. إن إي تفاعل في حالة اتزان ويجري عند درجة حرارة ثابتة تكون قيمة K_{eq} هي نفسها مهما كانت الكمية الموجودة من المتفاعلات او النواتج في إناء التفاعل. أن قيمة ثابت الاتزان كمية ثابتة مهما تغيرت التراكيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة الابتدائية الموضوعة في إناء التفاعل.

مثال 2 – 2

في أحد التجارب العملية ادخل 0.625 mol من غاز N_2O_4 في وعاء سعته 5L فتفكك الغاز حسب التفاعل التالي وبدرجة حرارة معينة. وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد إن تركيز N_2O_4 المتبقي يساوي 0.025mol / L احسب قيمة K_c لهذا التفاعل.

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

الحـــــل:

نحول عدد المولات في 5 L الى عدد المولات في اللتر الواحد اي نحسب التركيز المولاري الابتدائي لغاز N_2O_4.

$$M\,(mol/L) = \frac{n\,(mol)}{V(L)} = \frac{0.625\,(mol)}{5(L)} = 0.125 mol/L$$

التركيز / M	$[N_2O_4]$	$2[NO_2]$
التراكيز الابتدائية	0.125	0.000
التغير في التراكيز	−x	+2x
التراكيز عند الاتزان	0.125−x	2x

تركيز $[N_2O_4]$ عند الاتزان يساوي 0.025 mol / L لذا

$$0.125 - x = 0.025 \Rightarrow x = 0.10\ mol/L$$

$$[NO_2] = 2x = 2 \times 0.10 = 0.20\ mol/L$$

وعلاقة ثابت الاتزان

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{[0.20]^2}{[0.025]} = 1.6$$

تمرين 2 – 3

للتفاعل الاتي:

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$$

وضع في اناء حجمه لتر واحد 0.4 mol من كل من H_2 و Br_2 وبدرجة حرارة 425°C . احسب تراكيز المواد التي تُكّون خليط الاتزان اذا علمت ان ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_c يساوي 0.25.

ج :

$[H_2] = [Br_2] = 0.32\ mol/L$

$[HBr] = 0.16\ mol/L$

مثال 2 – 3

في التفاعل الاتي :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

خلط 0.5 mol من H_2 و 0.5 mol من I_2 في وعاء حجمه لتر وبدرجة حرارة 430°C وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد أن ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 احسب تراكيز المواد التي تمثل مزيج الاتزان .

الحـــل :

تحسب التراكيز الابتدائية للمواد المشتركة في التفاعل من معرفة عدد مولات المواد وحجم المزيج من العلاقة الاتية :

$$[M] = \frac{n\,(mol)}{V\,(L)}$$

$$[H_2] = [I_2] = \frac{0.5\,(mol)}{1\,(L)} = 0.5\ mol/L$$

	$H_{2(g)}$	$+\ I_{2(g)}$	$\rightleftharpoons 2HI_{(g)}$
التركيز / M	$[H_2]$	$[I_2]$	$2[HI]$
التراكيز الابتدائية	0.5	0.5	0.0
التغير في التراكيز	−x	−x	+2x
التراكيز عند الاتزان	0.5−x	0.5−x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x][0.5-x]}$$

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x]^2}$$

بجذر الطرفين وحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 0.267\ mol/L$$

لذا فالتراكيز عند الاتزان

$$[H_2] = [I_2] = 0.5 - 0.267 = 0.233\ \ mol/L$$

$$[HI] = 2 \times 0.267 = 0.534\ \ mol/L$$

مثال 2 – 4

للتفاعل الغازي الاتي:

$$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

وفي وعاء مغلق حجمه لتر واحد وجد أن ضغط غاز SO_3 قبل تفككه يساوي 3 atm عند درجة حرارة معينة بلغ التفاعل حالة الاتزان فوجد إن الضغط الكلي لخليط الغازات يساوي 4 atm احسب K_p للتفاعل عند الاتزان.

الحـــل:

الضغط / atm	$2SO_3$	$2SO_2$	O_2
الضغوط الابتدائية	3.0	0.0	0.0
التغير في الضغوط	−2x	+2x	+x
الضغوط عند الاتزان	3.0−2x	2x	x

ان الضغط الكلي حسب قانون دالتون يساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات الموجودة في مزيج التفاعل. فاذا فرضنا ان الضغط الكلي للمزيج عند حالة الاتزان P_T فانه يساوي:

$$P_T = P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2}$$

$$4 = (3-2x) + 2x + x$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 1\ atm$$

$$P_{SO_3} = 3.0 - 2x = 3.0 - 2 \times 1 = 1\ atm$$

$$P_{SO_2} = 2x = 2 \times 1 = 2\ atm$$

$$P_{O_2} = x = 1\ atm$$

$$K_p = \frac{P^2_{SO_2}\ P_{O_2}}{P^2_{SO_3}} = \frac{(2)^2\ (1)}{(1)^2} = 4$$

تمرين 2 – 4

للتفاعل

$$2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$$

وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mol من غاز CO_2 وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان ربع كمية الغاز قد تفككت. احسب K_c.

ج: 0.011

2 - 7 العلاقة بين الطاقة الحرة ΔG و ثابت الاتزان K_{eq}

للتفاعل الاتي:

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

ترتبط الطاقة الحرة غير القياسية ΔG مع الطاقة الحرة القياسية ΔG° لهذا التفاعل العام بالعلاقة الآتية:

(1)

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

حيث R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة ($R = 8.314\ J/K.mol$) و T درجة الحرارة بوحدة الكلفن K.

عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان تكون قيمة الطاقة الحرة ΔG مساوية صفراً، أي:

$$\Delta G = 0 \quad \text{وقيمة} \quad K_{eq} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

لذا تصبح المعادلة (1) على الصورة الاتية:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$$

$$\ln X = 2.303 \log X$$

تصبح المعادلة

$$\Delta G^{\circ} = -2.303\ RT \log K_{eq}$$

وفي هذه المعادلة يستخدم K_p لتفاعلات الغازات عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة ضغوطها الجزئية و K_c للتفاعلات في المحاليل عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة تراكيزها المولارية.

تُعَدُّ هذه المعادلة من اهم المعادلات في الثرموداينمك لانها تمكننا من معرفة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° من معرفة قيمة ثابت الاتزان K_{eq} والعكس صحيح. ويمكن توضيح هذه العلاقة في الجدول (2 − 1) .

الجدول 2−1 العلاقة بين ΔG° و K_{eq} حسب المعادلة: $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$

K_{eq}	$\ln K_{eq}$	ΔG°	الملاحظات
> 1	موجبة	سالبة	يجري التفاعل تلقائياً من التفاعلات الى النواتج
$= 1$	0	0	التفاعل في حالة اتزان (النسبة ثابتة بين النواتج والمتفاعلات)
< 1	سالبة	موجبة	لا يجري التفاعل تلقائياً وانما يحدث التفاعل العكسي اي تتحول النواتج الى المتفاعلات تلقائياً

يلاحظ من الجدول (2 − 1) انه زادت قيمة K_{eq} ايجابياً (عددياً بالاتجاه الموجب) كلما كانت قيمة ΔG° ذات قيمة سالبة اعلى ممايعني زيادة تلقائية التفاعل.

مثال 2 – 5

اذا علمت ان ΔG° للتفاعل التالي تساوي $\Delta G^\circ = -104\ kJ/mol$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$CCl_{4\,(l)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + CHCl_{3\,(l)}$$

احسب ثابت الاتزان K_{eq} عند الظروف نفسها .

الحـل :

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ C$ الى K .

$$T(K) = t(^\circ C) + 273 = 25 + 278 = 298\ K$$

$$R = 8.314\ J/K.mol$$

يجب ملاحظة توحيد وحدات R مع ΔG° بحيث إن كليهما يجب ان يعبر عنها بالجول (J) . وبما أن وحدة ΔG° بوحدة kJ فيجب تحويلها الى وحدة J

$$\Delta G^\circ\ (J/mol) = \Delta G^\circ\ (kJ/mol) \times \frac{1000\ (J)}{1\ (kJ)}$$

$$= -104\ (kJ/mol) \times \frac{1000\ (J)}{1\ (kJ)} = -104000\ J/mol$$

وباستخدام العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_{eq}$$

$$-104000\ (J/mol) = -8.314\ (J/K.mol)\ 298\ (K)\ \ln K_{eq}$$

وبحل المعادلة نجد ان قيمة K_{eq} تساوي : $K_{eq} = 1.7 \times 10^{18}$ وهذه القيمة كبيرة جداً ما يعني ان قيمة تراكيز المتفاعلات قليلة جداً والتفاعل شبه تام .

تمرين 2 – 5

احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$$

اذا علمت ان الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء هي :

$$\Delta G_f^\circ\ (H_2O) = -237 kJ/mol$$

وبين هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً في درجة حرارة $25^\circ C$.

ج: 8×10^{-84} ، لا يحدث تلقائياً .

2 - 8 قاعدة لو شاتليه Le Chatelier's Principle

يعبر عن تغير موضع الاتزان (**Equilibrium Postion**) بأنه مدى انحراف أو انزياح الاتزان الكيميائي ناحية تكوين المواد الناتجة أو المتفاعلة لتفاعل كيميائي متزن. ولدراسة تأثير العوامل الخارجية على موضع الاتزان وجد العالم الفرنسي لو شاتليه قاعدة تنص على أنه (اذا اثر مؤثر خارجي ، مثل تغير التركيز او الحجم او الضغط او درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان ، فان هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة) ويشبه هذا المبدأ قانون نيوتن في الانظمة الميكانيكية والذي ينص على أن (لكل فعل رد فعل مساو له بالقيمة ومعاكس له في الاتجاه) وتنحصر المؤثرات الخارجية التي تؤدي الى الاخلال بحالة الاتزان فيما ياتي:

2-8-1 تأثير التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان

المعادلة المتزنة الاتية تبين تفاعل هابر لانتاج الامونيا :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

عند إضافة مزيد من الهيدروجين الى خليط الاتزان فإن موضع الاتزان سينزاح باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من الهيدروجين المضاف وذلك باتجاه تكوين الأمونيا، أي ان سرعة التفاعل الامامي سوف تزداد مما يؤدي الى تكوين مزيداً من الامونيا، ويستمر ذلك لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة.و تؤدي إضافة مزيد من النتروجين لتأثير متشابه. ولكن عند إضافة مزيد من الأمونيا الى خليط الاتزان سوف ينزاح التفاعل باتجاه التقليل من تأثير الكمية المضافة وذلك بتفككها الى H_2 و N_2 أي ان الاتزان ينزاح من اليمين إلى اليسار لتصل المواد مرة أخرى إلى حالة اتزان جديدة في موضع جديد. أما نقص أحد المواد وذلك بسحبها أو امتصاصها بإضافة أحد العوامل الممتصة فإن الاتزان ينزاح بالاتجاه الذي يعوض عن نقصها (اي ينزاح الى الجانب الذي تنقص فيه المادة) فعند سحب كمية من الأمونيا من المزيج المتزن ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين أما عند سحب H_2 أو N_2 أو كليهما معاً فإن التفاعل سينزاح من اليمين إلى اليسار.

وتعتبر عملية نقص أو زيادة أحد التراكيز في التفاعلات المتزنة أحد الطرائق الصناعية أو المختبرية لزيادة المنتوج وذلك بإزاحة ذلك الناتج أو زيادة تراكيز المواد المتفاعلة بوسيلة ما.

تمرين 2 – 6

اثيل ايثانوات هي مذيب جيد يستخدم على سبيل المثال لازالة طلاء الاظافر.

يحضر من اضافة حامض الخليك الى كحول الايثانول.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

اقترح بصفتك مهندس كيميائي لشركة كيميائية كيف بامكانك زيادة المنتوج من اثيل ايثانوات بتغيير التراكيز.

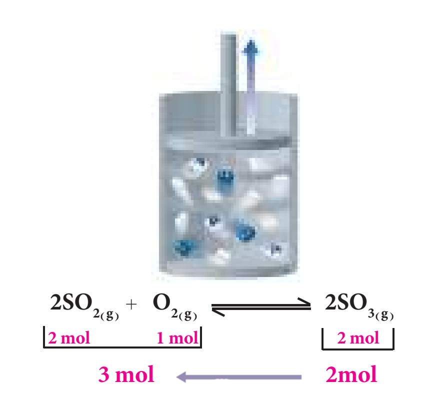
2-8-2 تأثير الضغط أو حجم إناء التفاعل على موضع الاتزان

في النظام المغلق وعند درجة حرارة ثابتة يحدث التفاعل الكيميائي مع عدم حدوث تغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة، فإن التغير بالضغط المسلط عليه أو التغير في حجم إناء التفاعل يؤدي بالتفاعل المتزن الى ان ينحرف باتجاه التقليل من تأثير هذا التغير .

1) للتفاعل الغازي الآتي: $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$

زيادة الضغط المؤثر (أو تقليل حجم إناء التفاعل) على مثل هذا النظام المتزن سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً قليلاً، أي ان موضع الاتزان سوف ينزاح في اتجاه تكوين SO_3، كما ان نقصان الضغط (أو زيادة حجم إناء التفاعل) سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً أكبر أي: ان SO_3 سوف يتحلل لينتج O_2 و SO_2 أي : النظام ينزاح باتجاه عدد المولات الأكبر.

2) إذا كان النظام المتزن غير مصحوب بتغير في الحجم.

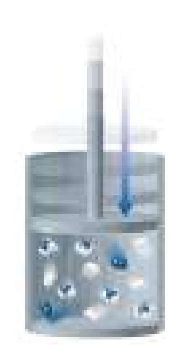


الشكل 2–4
ينحرف التفاعل نحو اليسار بزيادة حجم إناء التفاعل ونقصان الضغط المسلط عليه.

للتفاعل الآتي :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$$

لايؤثر تغير الضغط او حجم الاناء على كميات المواد المختلفة الموجودة في خليط الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتاً دون تغير . لعدم وجود فرق بين عدد مولات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة .



$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

2 mol 1 mol — 2 mol

3 mol — 2mol

الشكل 2-5
ينحرف التفاعل نحو اليمين بنقصان حجم إناء التفاعل وزيادة الضغط المسلط عليه.

2-8-3 تأثير درجة الحرارة

أن تأثير التغير في درجة الحرارة على تفاعل في حالة الاتزان كما يأتي:

أ) التفاعلات الماصة للحرارة($\Delta H = +$)

التفاعل التالي الماص للحرارة

$$\underset{\text{عديم اللون}}{N_2O_{4(g)}} \rightleftharpoons \underset{\text{بني}}{2NO_{2(g)}}$$

ان زيادة درجة حرارة هذا التفاعل تؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز NO_2 البني اللون (الشكل 2-5 أ) . بينما تبريد التفاعل يؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز N_2O_4 عديم اللون (الشكل 2-5 ب) .

ب) التفاعلات الباعثة للحرارة ($\Delta H = -$)

للتفاعل الآتي : طاقة +

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$$

عند زيادة درجة الحرارة لهذا النوع من التفاعلات فإن الاتزان سوف ينزاح باتجاه اليسار ليتفكك جزء من غاز CO_2 بامتصاصه جزءاً من الزيادة في الحرارة ، اما عند تبريد التفاعل فإن الاتزان ينزاح باتجاه اليمين لتكوين غاز CO_2 لبعث كمية من الحرارة تكافئ جزءاً من الحرارة التي خفض إليها التفاعل .




(أ)



(ب)

الشكل 2-6
(أ) تسخين يتكون NO_2
(ب) تبريد يتكون N_2O_4

2-8-4 تأثير إضافة العامل المساعد

عند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل انعكاسي بكميات قليلة نسبياً ، فإن ذلك يؤدي إلى تغير في السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان . فعند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل متزن ، فإن ذلك لايؤثر على تراكيز المواد في نظام التفاعل ، لأن العامل المساعد يؤثر فقط على طاقة التنشيط ، ما يؤثر فقط على السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان ، حيث يزيد معدل سرعتي التفاعل الامامي R_f والخلفي R_b بالدرجة نفسها فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة عالية في وجود العامل المساعد منها في عدم وجوده . لذا لا تؤثر اضافة العامل المساعد على موضع الاتزان وانما يسارع للوصول الى هذه الحالة .

هل تعلم
ان العامل المساعد هي مادة لا تشترك في التفاعل الكيميائي بل تساعد فقط على زيادة سرعته .

2 - 9 العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغير في تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة او عند التغير في الضغط او الحجم على التفاعلات المتزنة يغير في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة، اي: ان هذه العوامل لا تغير من قيمة ثابت الاتزان. وعليه لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الكيميائي K_{eq} الا بتغير درجة الحرارة فقط حيث تزداد K_{eq} عندما ينزاح التفاعل باتجاه اليمين وتقل عندما ينزاح باتجاه اليسار لان K_{eq} يتناسب طردياً مع تراكيز المواد الناتجة وعكسياً مع تراكيز المواد المتفاعلة.

2 - 10 اهمية ثابت الاتزان (Kp ، Kc)

من خلال قيم ثوابت الاتزان يمكن معرفة نواتج التفاعل، فالقيم العالية لثوابت الاتزان تعني نسبة مئوية عالية من النواتج مقارنة بالمواد المتفاعلة. فمثلاً يتفاعل النتروجين والاوكسجين اللذان يعتبران المكونان الاساسين للهواء الجوي فيكونا غاز أول اوكسيد النتروجين كما في معادلة التفاعل الاتية:

$$N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

فلماذا لا يقل تركيزهما في الهواء الجوي. أن ثابت الاتزان للتفاعل يساوي 4×10^{-31} فماذا تعني هذه القيمة بالنسبة لهذا الاتزان، الجواب يعني ان هذه القيمة المنخفضة تدل على ان الاتزان ينزاح باتجاه المتفاعلات أي ان التفاعل يحدث بصعوبة شديدة لذا تبقى نسب الاوكسجين والنتروجين ثابت في الجو.

كما اننا اذا عرفنا ان ΔH للتفاعل تكون موجبة ان اي هذا التفاعل يحتاج الى حرارة لازاحة هذا التفاعل نحو النواتج (طبقاً لقاعدة لو– شاتليه) لذا فان المحافظة على درجة حرارة الارض من الارتفاع (ظاهرة الاحتباس الحراري) والتخلص من سمية غاز NO المتكون حفزت الكيميائين على تطوير محفزات للتخلص من الغازات السامة مثل NO وكذلك CO او التخلص من زيادة CO_2 الناتجة عن احتراق الوقود الذي يسبب ارتفاع في درجة حرارة الارض.

انتبه !

طريقة التلامس لتحضير حامض الكبريتيك. مر ذكرها في كتاب الصف الثالث متوسط.

2 - 11 اهمية قاعدة لو - شاتليه صناعياً

يتم تصنيع حامض الكبريتيك بطريقة التلامس صناعيا والتي تتضمن

1) احتراق الكبريت في الهواء لتكوين غاز SO_2 ويبعث حرارة عالية

$$S_{(s)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$$

2) تفاعل مزيد من الهواء مع ثنائي اوكسيد الكبريت بوجود خماسي اوكسيد الفناديوم V_2O_5 كعامل مساعد لتكوين ثلاثي اوكسيد الكبريت

$$2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3\,(g)} \qquad \Delta H = -197\ kJ/mol$$

3) امتصاص SO_3 باضافة حامض الكبريتيك المركز لتكوين حامض الكبريتيك الداخن

$$SO_{3\,(g)} + H_2SO_{4\,(L)} \longrightarrow H_2S_2O_{7\,(L)}$$

4) اضافة الماء لتكوين حامض الكبريتيك بالتركيز المطلوب

$$H_2S_2O_{7\,(g)} + H_2O_{\,(L)} \longrightarrow 2H_2SO_{4\,(L)}$$

نلاحظ ان الخطوة الثانية هي تفاعل انعكاسي ولكي تعطي مزيد من الانتاج اي ازاحة التفاعل على الاتجاه نحو اليمين حسب قاعدة لو شاتليه يجب

1) ادخال كميات هائلة من الهواء.

2) ازاحة SO_3 المتكون.

3) تبريد التفاعل.

4) زيادة الضغط.

حيث ان ادخال كمية هائلة من الهواء طبقاً لقاعدة لو شاتليه فأن زيادة تراكيز المواد المتفاعلة يؤدي الى ازاحة الاتزان نحو اليمين اي زيادة تركيز SO_3. اما ازاحة SO_3 المتكون فلا يمكن استخدام الماء مباشرة لامتصاص SO_3 حيث عند خلطهما يتكون ضباب من حامض H_2SO_4 لا يمكن تكثيفه وتحويله الى سائل بسهولة كما ان الحامض الضبابي المتكون يعتبر مصدراً خطيراً للتلوث لذا يضاف حامض الكبريتيك ثم الماء. ولان التفاعل هذا باعث للحرارة فيجب تبريد التفاعل للحصول على مزيد من المنتج ولكن العامل المساعد لا يمكن الاستفادة منه اذا كانت درجات الحرارة منخفضة فيجب ان لا تقل عن $400\ ^\circ C$ فتتم عملية التبريد بعملية ثلاثية أو رباعية المراحل حيث بعد كل خطوة باعثة للحرارة يتم تبريد مخلوط الغاز مرة بعد اخري الى درجة $400\ ^\circ C$ قبل مروره على خماسي اوكسيد الفناديوم. اما الحرارة المتولدة نتيجة احتراق الكبريت ($1000^\circ C$) أمكن استخدامها كمصدر للطاقة في اغراض كيميائية أخرى كما انه يجب استخدام ضغوط عالية طبقا لقاعدة لو- شاتليه لازاحة التفاعل نحو اليمين (المولات الاقل) ولكن الضغوط العالية غير مجدية اقتصادياً ، هنا بطريقة التلامس يتم رفع الضغط الى الحد الذي يكفي لضخ الغازات حول محطة الانتاج.

تمرين 2 - 7

للتفاعل المتزن الاتي:

$$3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)} \qquad \Delta H = 284\ kJ/mol$$

ماتأثير كل من العوامل الآتية على حالة الاتزان وثابت الاتزان؟

1) زيادة الضغط على التفاعل وذلك بإنقاص حجم الإناء.

2) أضافة مزيد من O_2 إلى النظام.

3) خفض درجة الحرارة.

4) إضافة عامل مساعد.

تمرين 2 - 8

يصل مزيج الغازات C_2H_4 و H_2 و C_2H_6 الموضوعة في وعاء مغلق عند $25°C$ الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي:

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)} + 137\ kJ/mol$$

صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجة من هذا التفاعل.

1-2 عرف مايأتي : 1 - قانون فعل الكتلة 2 - حالة الاتزان الكيميائي 3 - قاعدة لو شاتليه

2-2 املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها :

1 - في التفاعل المتزن الاتي : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92\ kJ$

فأن خفض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تراكيز المواد ______ .

2 - اذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_c لنظام متزن عند 500°C تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند 200°C تساوي 4×10^{-12} فإن ذلك يدل على ان التفاعل ______ للحرارة.

3 - في التفاعل المتزن الاتي : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 127\ kJ$

عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل ______ .

4 - في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند ______ درجة الحرارة.

5 - في التفاعل المتزن : $CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$

فإن ______ الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2 .

6 - في التفاعل المتزن : $N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$

فإن رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على ______ قيمة K_c للتفاعل.

7- التغير بـ ______ لايؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الأتي :

$N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$

8 - للتفاعل المتزن : $Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ + طاقة

يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند ______ الحرارة للتفاعل.

9 - في التفاعل المتزن : $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ وبدرجة حرارة معينة اذا كانت قيمة K_p للتفاعل = 8 والضغط الجزئي لغاز NO_2 عند الاتزان يساوي 0.4 atm فإن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 عند الاتزان يساوي ______

10 - في التفاعل المتزن الاتي : $4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$

بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل $= 1 \times 10^{28}$ فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين ______ .

11 - عند زيادة الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتفاعلة اصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه ______ .

12 - العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة ______ .

13 - تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c = 4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فأن ثابت الاتزان ______.

14 - يترجح التفاعل ______ لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل.

15 - في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند ______ درجة الحرارة.

3-2 يتفكك غاز N_2O_4 الى NO_2 في اناء مغلق حجمه لتر واحد وكان ضغط الغاز قبل التفكك 2atm وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد ان الضغط الكلي لخليط الاتزان = 3atm احسب Kp للتفاعل
ج: 4=

4-2 اختر الجواب الصحيح :

1 – التفاعل المتزن : $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$ يتم في وعاء مغلق فأن كمية $CaCO_3$ تزداد عندما :

أ– تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان.

ب– يزداد الضغط الكلي.

جـ– تضاف كمية من CaO الى خليط الاتزان.

د– كل الاجابات السابقة خاطئة.

2 – التفاعل المتزن : $2IF_{(g)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + F_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_c يساوي 1×10^6 بدرجة حرارة 200K فاذا كان الضغط الجزئي عند الاتزان 0.2 atm لغاز IF و 4×10^{-3} atm لغاز F_2 فأن الضغط الجزئي لغاز I_2 يساوي :

أ– 5×10^4 atm

ب– 1×10^{-5} atm

جـ– 1×10^5 atm

د– كل الاجابات السابقة خاطئة.

5-2 علل مايأتي :

1 – في التفاعل الافتراضي المتزن : طاقة + $B_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)}$ لاتتغير حرارة اناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي.

2 – قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً.

3 – يُعَدُّ التفاعل باعثاً للحرارة اذا أنخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة حرارة التفاعل.

4 – قيمة K_c تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة.

5 – تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة.

6– لا يمكن اضافة الماء مباشرةً لازاحة SO_3 في برج التلامس.

6-2 ثابت الاتــــزان لتفـاعل ما عند $25\ ^\circ C$ يســــاوي 1×10^{-5} و ΔS°_r للتفاعل نفسه يســـــاوي -0.5 kJ / K. mol احسب ΔH°_r للتفاعل؟
ج: $-120.5kJ$

7-2 للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحرارة $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ كيف تتغير حالة الاتزان وثابت الاتزان ولماذا؟

1) عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن.

2) رفع درجة حرارة اناء التفاعل.

3) سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان.

2-8 التفاعل الغازي المتزن الاتي : $Cl_{2(g)} + PCl_{3(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي 92.5 kJ / mol ماتأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1 – خفض درجة الحرارة .

2 – اضافة زيادة من Cl_2 الى خليط الاتزان .

3 – سحب PCl_3 من خليط الاتزان .

4 – زيادة الضغط على خليط الاتزان .

5 – اضافة عامل مساعد .

2-9 التفاعل المتزن الاتي : $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي 198.2 kJ– . ماذا يحدث لتراكيز SO_2 و O_2 و SO_3 عند الاتزان بعد .

1 – زيادة درجة حرارة التفاعل .

2 – تقليل الضغط المسلط على التفاعل .

3 – زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان .

4 – اضافة عامل مساعد .

2-10 للتفاعل المتزن الباعث للحرارة $2SO_{2(g)} + 2PbO_{(s)} \rightleftharpoons 2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)}$ وضح تأثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان .

1) خفض الضغط المسلط على التفاعل .

2) تبريد اناء التفاعل .

2-11 عند تسخين غاز NOCl النقي الى درجة معينة في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادلة :
$Cl_{2(g)} + 2NO_{(g)} \rightleftharpoons 2NOCl_{(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي 1atm والضغط الجزئي لغاز NOCl يساوي 0.4 atm أحسب :

1 – الضغط الجزئي لغاز NOCl قبل التحلل .

2 – ثابت الاتزان K_p للتفاعل عند نفس درجة الحرارة .

ج : 1– 0.8 atm 2– 0.2

2-12 التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد : $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئية $P_{NO_2} = 1.6$ atm و $P_{N_2O_4} = 0.4$ atm عند درجة حرارة 100°C أحسب :

1 – K_p للتفاعل 2 – ماذا يحدث للضغوط الجزئية للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد .

ج : 1– 6.4

2-13 للتفاعل الانعكاسي : $2B_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)}$ كانت تراكيز الاتزان للمواد كما في تجارب الجدول التالي . احسب K_c للتفاعل بدرجات الحرارة المختلفة ثم بين هل التفاعل ماص ام باعث للحرارة

	A / (mol / L)	B / (mol / L)	درجة الحرارة / °C
1	0.01	0.8	127
2	0.1	0.7	227

ج : باعث للحرارة

14-2 للتفاعل الافتراضي $2C \rightleftharpoons A+aB$ وضع 2mole من A و 5mole من B في اناء حجمه لتر وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد أن ما استهلك من A مول واحد وما تبقى من 2mole B احسب Kc للتفاعل؟

ج: 0.5

15-2 للتفاعل الانعكاسي: $NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$

بدرجة حرارة 727°C وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Torr والضغط الكلي يساوي 1atm ما ثابت الاتزان K_p للتفاعل. (معلومة: 1 atm = 760 Torr).

ج: 1.5

16-2 في التفاعل الانعكاسي الغازي: $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$

وجد أنه ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعف ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجة حرارة معينة وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1atm فاذا علمت ان K_p للتفاعل يساوي $\frac{1}{2}$ فما ضغطا غازي Cl_2 و PCl_3 في بداية التفاعل.

ج: 6 atm ; 3 atm

17-2 للتفاعل الانعكاسي: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساوية من CO_2 و H_2 وبدرجة حرارة 2000K وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكلية لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mole. ما تراكيز خليط الاتزان علماً بان ثابت الاتزان K_c يساوي 4؟

ج: $[CO_2] = [H_2] = 0.5\ mol/L$; $[CO] = [H_2O] = 1\ mol/L$

18-2 وضع 4 g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2 L عند درجة حرارة 27°C وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة الاتية $F_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HF_{(g)}$ فاذا كان k_p للتفاعل يساوي 1.21. احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بان الكتلة المولية للغاز تساوي 20 g/mole.

ج: 0.76 atm

19-2 اذا كانت درجة تفكك مول واحد من N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حرارة 27°C وضغط 1atm وفي اناء حجمه لتر واحد. احسب قيمة k_C للتفاعل.

ج: 0.2

20-2 للتفاعل الاتي الماص للحرارة $C_2H_{6(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}$ وضعت مولات من C_2H_6 في اناء حجمه لتر وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد أن ربع كمية الغاز قد استهلكت فاذا علمت ان ثابت الاتزان k_c للتفاعل = $\frac{1}{2}$ جد تراكيز خليط الاتزان؟

ج: $C_2H_6 = 4.5\ mol/L$; $C_2H_4 = H_2 = 1.5\ mol/L$

2–21 للتفاعل الآتي $2CO_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(s)} + O_{2(g)}$ سخنت كمية كافية من الكاربون بوجود الاوكسجين الذي كان تحت ضغط 1.4atm في وعاء حجمه لتر وعند درجة حرارة معينة وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO عند الاتزان= 0.8atm جد K_p للتفاعل؟

ج: 0.64

2–22 للتفاعل الانعكاسي الاتي:

$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة حرارة 25°C يحتوي على:

$[SO_3] = 0.002\ mol/L$ و $[SO_2] = 0.08\ mol/L$ و $[O_2] = 0.01\ mol/L$

وعند تبريد التفاعل الى 10°C وجد ان K_c للتفاعل يساوي 4 بين هل التفاعل باعث ام ماص للحرارة.

2–23 اذا علمت ان ثابت التأين الذاتي للماء عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm تساوي 1×10^{-14}. احسب قيمة ΔG° للتأين. $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

ج: 79881 J/mol

2–24 في التفاعل الغازي الاتي:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

وضعت كميات مختلفة (مولات مختلفة) من H_2 و N_2 في إناء سعته لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد أن ما استهلك من H_2 يساوي 0.3 mole وما تبقى من N_2 يساوي 0.2 mole. ما عدد مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل علماً بأن ثابت الاتزان K_c للتفاعل يساوي 200.

ج: $[N_2] = 0.3\ mol/L$

$[H_2] = 0.4\ mol/L$

2–25 ما العلاقة بين ظاهرة الاحتباس الحراري وزيادة كمية غاز NO في الهواء الجوي؟

2–26 في التفاعل الغازي الاتي عند درجة حرارة معينة $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ وضعت مولات مختلفة من NO و O_2 في اناء التفاعل حجمه لتر وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد أن المتكون من NO_2 يساوي 0.8mol وتركيز كل من O_2 و NO متساويان و Kc =10 ، جد عدد مولات O_2 و NO قبل بدء التفاعل؟

ج: 0.8 mol ، 1.2 mol

الفصل الثالث

3

الاتزان الايوني

Ionic Equilibrium



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يميز بين المواد الالكتروليتية وغير الالكتروليتية .
- يميز بين الالكتروليتات القوية والالكتروليتات الضعيفة .
- يكون قادراً على حساب K_c للالكتروليتات الضعيفة
- يفهم عملية التأين الذاتي للماء والسلوك الامفوتيري له .
- يستطيع حساب قيمة الدالة الحامضية للمحاليل المائية .
- يتعرف الى الاملاح وانواعها .
- يفهم كيفية تحضير محاليل البفر .
- يميز بين الاملاح تامة الذوبان والشحيحة الذوبان والعوامل المؤثرة على ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان .

3-1 مقدمة

المحاليل مهمة جدا في الكيمياء وتحدث التفاعلات الكيميائية في الغالب في المحاليل. يستعمل الماء و المذيبات العضوية بشكل واسع لتحضير محاليل المواد، وفي هذا الفصل سنركز على خواص المادة المذابة في الماء (المحاليل المائية) فقط. يعتمد سلوك الاصناف المتكونة في المحلول نتيجة لذوبان اي مادة في الماء على طبيعة المواد نفسها وعلى طبيعة الوسط الذي يحتويها، ولذا فمن الضروري فهم المبادئ التي تحكم سلوك هذه المواد في المحاليل.

هل تعلم

ان مواد مثل كلوريد الصوديوم او كرومات البوتاسيوم والتي تسلك سلوك الكتروليتات عند ذوبانها في الماء، قد لاتسلك نفس السلوك عند ذوبانها في مذيبات اخرى مثل الايثر او الهكسان.

3-2 المواد الالكتروليتية و المواد غير الالكتروليتية

يعرف المحلول المائي، كما هو معلوم، على انه مزيج متجانس ناتج من ذوبان مادة (المذاب **Solute**) في الماء (المذيب **Solvent**). ويمكن تقسيم المواد الى صنفين رئيسيين بحسب قابلية محاليها المائية على نقل التيار الكهربائي. يتضمن الصنف الاول المواد التي تكون لمحاليلها القابلية على توصيل التيار الكهربائي ويصطلح على تسميتها بالالكتروليتات (**Electrolytes**) التي قد تكون قوية مثل كلوريد الصوديوم او ضعيفة مثل حامض الخليك [الشكل (**3-1**)]، اما الصنف الثاني فيشمل المواد التي تكون محاليلها المائية غير موصلة وتدعى بالمواد غير الالكتروليتية (**None-electrolytes**) مثل السكر (السكروز)، واضافة الى ذلك لايقتصر السلوك الالكتروليتي للمواد على محاليلها فقط بل يتعدى ذلك الى منصهرات الاملاح ايضا.

الشكل 3-1

تجربة لاظهار تاثير وجود ايونات في محلول.

قطبين من النحاس مغمورين في سائل داخل بيكر يحوي:

(أ) محلول مائي لكرومات البوتاسيوم (الكترولیت قوي المحلول يحوي عدد كبير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل متوهج)،

(ب) محلول مائي لحامض الخليك (الكتروليت ضعيف المحلول يحوي عدد صغير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل خافت)،

(ج) ماء مقطر مذاب فيه سكر (مادة غير الكتروليتية، لايضاء المصباح).

3-3 الالكتروليتات

عند ذوبان جميع المركبات الأيونية والمركبات المستقطبة (غيرالأيونية) في الماء فانها تنتج ايونات، وهي بذلك تعد الكتروليتات. ويمكن لهذه الالكتروليتات ان تكون املاحاً، او حوامض او قواعد، يمكن تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها لنقل التيار الكهربائي الى صنفين هما:

1-3-3 الالكتروليتات القوية

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل عالية التوصيل للكهربائية، وذلك بسبب تفككها التام في محاليلها المائية الى ايونات. ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الالكتروليتات القوية) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:

$$HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$Na_2SO_{4(s)} \xrightarrow{H_2O} 2Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$KOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$H_2SO_{4(l)} \xrightarrow{H_2O} 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

ملاحظة

أن تأين الالكتروليتات القوية يكون تاماً في محاليلها المخففة جداً بينما يكون تأينها جزئياً في محاليلها المركزة

وبشكل عام، هناك ثلاث فئات من المواد الالكتروليتية القوية هي: (1) الحوامض القوية، (2) القواعد القوية، (3) معظم الاملاح الذائبة في الماء، حيث تكون هذه المواد متأينة بشكل تام او شبه تام في محاليلها المائية المخففة، لذلك تعد من الالكتروليتات القوية، يوضح الجدول (3-1) امثلة لبعض المواد الالكتروليتية وغير الالكتروليتية.

تحسب تراكيز الايونات في محاليل الالكتروليتات القوية مباشرة من تراكيز الالكتروليتات القوية نفسها كما هو موضح في المثال الاتي:

تمرين 3-1

احسب تراكيز الاصناف الايونية في محاليل المركبات (إلكتروليتات قوية) التالية حسب التراكيز المشار اليها.
(أ) 0.2 M HBr، (ب) 0.05 M KOH، (ج) 0.1 M $CaCl_2$.

مثال 3-1

احسب التراكيز المولارية لايون Ba^{2+} و ايون OH^- في محلول 0.03 M من هيدروكسيد الباريوم.

الحـــل:

تكتب المعادلة الكيميائية لتفكك القاعدة القوية $Ba(OH)_2$

	$Ba(OH)_{2(aq)}$ →	$Ba^{2+}_{(aq)}$	+ $2OH^-_{(aq)}$
(التركيز الابتدائي)	0.03 M		
(التغير في التركيز)	-0.03 M	+ 0.03 M	+2 x (0.03 M)
(التركيز النهائي)	0	0.03 M	0.06 M

وهذا يعني ان تركيز ايون الباريوم في المحلول $[Ba^{2+}]$ يساوي 0.03 M و تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ يساوي 0.06 M.

3-3-2 الالكتروليتات الضعيفة

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهربائية، لكونها تتاين بشكل جزئي (محدود) في محاليها المائية. ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الكتروليتات ضعيفة) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$$

تمثل المعادلات اعلاه ذوبان هذه المواد في الماء ووصول المحلول المائي الناتج في كل منها الى حالة اتزان ايوني بين مكوناته (بين الاصناف على طرفي المعادلة) ويوصف التفاعل الكيميائي الذي يمثل كل عملية بانه تفاعل انعكاسي (**Reversible reaction**) يعبر عن حالة الاتزان الايوني (مثل ما هو الحال بالنسبة الى الاتزان الكيميائي) بدلالة ثابت الاتزان. ويمكن كتابة معادلة عامة للتعبير عن قيمة ثابت التفكك للحامض الضعيف (**HA**) على وفق مايلي على اعتبار ان تركيز الماء ثابتا

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

وبذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لعملية تفكك حامض ضعيف في محلوله المائي كالاتي:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

يمكن كتابة معادلة عامة لتفكك القاعدة الضعيفة **B** في محلولها المائي كما يأتي:

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

وبذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لعملية تفكك قاعدة ضعيفة في محلولها المائي كالاتي:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

للالكتروليتات الضعيفة درجة التفكك تعرف بالعلاقة الاتية:

$$\text{درجة التفكك (التأين)} = \frac{\text{تركيز الجزء المتاين من المادة عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}}$$

وكذلك نسبة مئوية للتفكك يمكن الحصول عليها من العلاقة التالية، اي بضرب درجة التفكك × 100.

$$\text{النسبة المئوية للتفكك (التأين)} = \frac{\text{تركيز الجزء المتاين من المادة عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}} \times 100\ \%$$

النسبة المئوية للتفكك = درجة التفكك × 100

الجدول 3-1

بعض الامثلة لالكتروليتات قوية واخرى ضعيفة ولمواد غيـــــر الكتروليتية.

الالكتروليتات القوية	
حوامض قوي	
الهيدروكلوريك	HCl
النتريك	HNO_3
البيركلوريك	$HClO_4$
الكبريتيك	H_2SO_4
قواعد قوية	
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$
املاح تامة الذوبان	
كلوريد الصوديوم	NaCl
نترات البوتاسيوم	KNO_3
كبريتات البوتاسيوم	K_2SO_4
الالكتروليتات الضعيفة	
حوامض ضعيفة	
الهيدروفلوريك	HF
الهيدروسيانيك	HCN
الكاربونيك	H_2CO_3
الفورميك	HCOOH
قواعد ضعيفة	
الامونيا	NH_3
مثيل امين	CH_3NH_2
املاح شحيحة الذوبان	
كلوريد الفضة	AgCl
فلوريد الكالسيوم	CaF_2
مواد غير الكتروليتية	
كحول المثيل	CH_3OH
سكروز	$C_{12}H_{22}O_{11}$
خلات المثيل	CH_3COOCH_3

مثال 3-2

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي $H^+_{(aq)}$ في $0.1\ M$ محلول مائي لحامض الخليك اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك 1.8×10^{-5} .

الحــل :

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لعملية تفكك الحامض :

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-
$0.1\ M$	0	0
$(0.1 - x)\ M$	$x\ M$	$x\ M$

والملاحظ هو انه قد افترض ان مقدار ما تفكك من الحامض الضعيف هو $(x\ mole/L)$ ، وحسب منطوق المعادلة الكيميائية الموزونة والتي تخضع لقوانين الاتحاد الكيميائي ، فان تفكك $(x\ mole)$ من حامض الخليك ينتج $(x\ mole)$ من ايونات الهيدروجين المائية ونفس الكمية من ايونات الخلات المائية. يعوض بعد ذلك عن قيم التراكيز عند حالة الاتزان في العلاقة الرياضية المعبرة عن قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف وكما يأتي :

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)}$$

وباعادة ترتيب الحدود في المعادلة اعلاه نحصل على :

$$x^2 = (1.8 \times 10^{-6}) - (1.8 \times 10^{-5}\ x)$$

وهذه معادلة جبرية من الدرجة الثانية يتطلب حلها استعمال القانون العام (الدستور) ، الا انه في هذا المثال يمكننا استعمال طريقة تقريبية وذلك لان قيمة K_a للحامض في هذا المثال صغيرة جدا وبالتالي يكون مقدار مايتفكك من الحامض (x) صغير جدا مقارنة بالتركيز الابتدائي للحامض ، وبمعنى اخر يمكننا ان نكتب :

$$(0.1 - x)\ mol/L \approx 0.1\ mol/L$$

وباستعمال هذا التقريب في معادلة ثابت التفكك نحصل على :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0.1}$$

$$x^2 = (0.1) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-3}\ mol/L$$

تمرين 3-2

احسب درجة التأين للانيلين C_6H_7N $(K_b = 3.8 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه يساوي $0.1\ M$.

ج : 6.2×10^{-5}

تمرين 3-3

محلول من حامض الهيدروسيانيك $(K_a = 4.9 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه يساوي $0.1\ M$ احسب :

1- تركيز H^+.

2- درجة التفكك .

3- نسبة التفكك المئوية .

ج : 1) $7 \times 10^{-6}\ M$

2) 7×10^{-5}

3) $7 \times 10^{-3}\ \%$

إن التاين الذاتي للماء (و يعرف ايضا بالتاين التلقائي للماء Autoionization of water) هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيء الى جزيء اخر للماء لتكوين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيد OH^- ، ويمكن ان تحدث عملية التأين الذاتي للماء في الماء النقي او في المحاليل المائية لمواد اخرى. تعدُّ عملية التاين الذاتي للماء عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء. لقد اظهرت القياسات العملية الدقيقة لقابلية الماء على التوصيل الكهربائي، ان الماء النقي يعاني من عملية تأين الى مدى بسيط.

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

او بشكل ابسط :

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

2H₂O + ⇌ H₃O⁺ + OH⁻

ويمكن وصف عملية الاتزان من خلال ثابت يدعى الحاصل الايوني للماء ويعبر عنه عادة بالرمز K_w.

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{أو} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

يصاحب تكوين أيون الهيدرونيوم H_3O^+، أو بشكل ابسط أيون الهيدروجين H^+، دائما تكون ايون الهيدروكسيد OH^- لذلك يكون تركيز ايون الهيدروجين في الماء المقطر (النقي) دائما مساو لتركيز ايون الهيدروكسيد، وقد اثبتت القياسات الدقيقة التي اجريت على الماء النقي عند $25\ °C$ ان:

$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ mol/L$

ويمكن استخدام هذه القيم المقاسة تجريبيا لحساب قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء K_w كما يلي عند درجة حرارة $25\ °C$:

$$K_w = [H^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

وعلى الرغم من ان هذه العلاقة قد وضعت وحسبت قيمة K_w للماء النقي، فانه يمكن استخدامها وبشكل صحيح للمحاليل المائية المخففة عند درجة حرارة $25\ °C$.

ان الماء النقي هو وسط متعادل (اي انه ليس حامضيا ولا قاعديا)، لذلك ففيه، وكذلك في اي محلول متعادل اخر، يكون تركيز ايونات الهيدروجين المائية مساويا لتركيز ايونات الهيدروكسيد المائية (اي ان $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$)، اما اذا اضفنا حامضا للماء النقي فان ذلك يؤدي الى زيادة تركيز ايونات الهيدروجين المائية ويقلل (حسب قاعدة لو شاتليه) من تركيز ايونات الهيدروكسيد المائية حسب عملية الاتزان التي تمثل تفكك الماء:

ان المحافظة على عملية الاتزان تعني بقاء قيمة الحاصل الايوني للماء K_w كمية ثابتة دوما(1.0×10^{-14})، ولذلك فان اي زيادة في تركيز H^+ يجب ان تقود الى انخفاض في تركيز OH^- والعكس صحيح. وبالاسلوب نفسه، يمكننا ان نتوصل الى ان اضافة قاعدة الى الماء (او اي محلول متعادل) تزيد من تركيز ايونات OH^- فيه ويؤدي ذلك الى نقصان تركيز ايونات H^+. وبصورة عامة، تكون تراكيز ايونات H^+ و ايونات OH^- في المحاليل كالاتي:

المحلول	الحالة العامة	عند 25 °C
حامضي	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 1.0\times10^{-7}M$, $[OH^-] < 1.0\times10^{-7}M$
متعادل	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 1.0\times10^{-7}M$, $[OH^-] = 1.0\times10^{-7}M$
قاعدي	$[H^+] < [OH^-]$	$[H^+] < 1.0\times10^{-7}M$, $[OH^-] > 1.0\times10^{-7}M$

مثال 3-3

احسب تراكيز ايونات H^+ و OH^- في 0.05 M من محلول حامض النتريك (HNO_3).

الحـــل:

تكتب معادلة تاين حامض النتريك (حامض قوي).

$$HNO_{3(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

0.05 M	0	0
0	0.05 M	0.05 M

$$[H^+] = [NO_3^-] = 0.05\ mol/L$$

يمكن الان حساب قيمة $[OH^-]$ من المعادلة الخاصة بالتاين التلقائي للماء وقيمة K_w.

$$HNO_{3(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$
$$0.05\ M$$
$$H_2O_{(L)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
$$x$$
$$(0.05 + x)\ M \qquad x\ M$$

$$K_w = 1.0\times10^{-14} = [H^+][OH^-] = (0.05 + x)(x)$$

ولمعرفتنا المسبقة بأن قيمة x (تركيز H^+ الناتج من تفكك الماء) هي صغيرة جدا بالمقارنة مع تركيز H^+ الناتج من التفكك الكلي للحامض القوي HNO_3، لذلك يمكننا التقريب بوصف أن القيمة ($x + 0.05$) تساوي 0.05. وبتعويض هذا التقريب في المعادلة وحلها ينتج:

تمرين 3-4

احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائية في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائية بتراكيز:

(أ) 0.01 M و (ب) $2.0\times10^{-9}M$.

ج: أ- 1×10^{-12} M

ب- 5×10^{-6} M

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.05)(x)$$

$$x = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.05} = 2.0 \times 10^{-13}\ mol/L = 2.0 \times 10^{-13}\ M$$

وهذا يمثل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول، والنتيجة تؤكد صحة التقريب الذي اعتمدناه في حل المسالة حيث إن قيمة x (تركيز أيون OH^-) اصغر بكثير من 0.05.

انتبه !

تهمل دائما تراكيز $[H^+]$ و $[OH^-]$ الناتجة من تفكك جزيء الماء عند وجود حامض قوي او قاعدة قوية فيه.

5-3 الاس الهيدروجيني The hydrogen-ion Exponent - pH

يكون عادة التعامل مع التراكيز الصغيرة جدا (المعبر عنها بدلالة المولارية) لايونات H^+ و ايونات OH^- والمختلفة في قيمها بشكل كبير جدا صعبا ومرهقا، ولذلك فقد اقترح العالم سورنسن (Sorensen) في العام 1909 استعمال الاس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) pH للتعبير عن حامضية المحلول للتعامل مع هذه الحالات، فيكون التركيز معرفاً حسب العلاقة الاتية:

$$pH = -\log[H^+] = \log\frac{1}{[H^+]}$$

أو ان

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

ومن فوائد هذه الطريقة انه يمكن التعبير عن حامضية وقاعدية المحاليل عند معرفة التراكيز المولارية لايونات H^+ و OH^- بمجموعة من الارقام الموجبة بين 0 و 14.
ويمكن التعبير عن تركيز ايونات الهيدروكسيد بنفس الطريقة:

$$pOH = -\log[OH^-] = \log\frac{1}{[OH^-]}$$

او ان

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

مثال 3-4

احسب قيمة pH محلول يكون فية تركيز أيونات H^+ يساوي 0.05 mol/L.

الحل:

للحصول على قيمة pH المحلول يتوجب حساب قيمة سالب لوغارتم تركيز أيون $[H^+]$ المذكور في المثال وكما يأتي:

$$[H^+] = 0.05\ M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 0.05 = 1.3$$

تمرين 3-5

احسب قيم الدالة الحامضية (pH) للمحاليل الاتية: (أ) 6.0×10^{-4} mol/L حامض الهيدروكلوريك، (ب) 0.03 M حامض الكبريتيك.

ج: أ- 3.22

ب- 1.22

مثال 3-5

اذا كانت قيمة pH محلول تساوي 3.301 ، فكم يكون تركيز H^+ فيه ؟

الحـــل :

من التعريف ، $pH = -\log[H^+]$. يعوض عن قيمة pH وتحل المعادلة لايجاد $[H^+]$.

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$3.301 = -\log[H^+]$$

وباخذ مقلوب اللوغارتم لطرفي العلاقة ينتج :

$$[H^+] = 10^{-3.301} = 5.0 \times 10^{-4}\ mol/L$$

ويمكن بسهولة اشتقاق علاقة تربط بين قيمتي pH و pOH لاي محلول مخفف عند درجة 25°C كالاتي :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

بأخذ لوغارتم طرفي هذه المعادلة ينتج

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = \log(1.0 \times 10^{-14})$$

وبضرب طرفي المعادلة بالمقدار (-1) ينتج

$$(-\log[H^+]) + (-\log[OH^-]) = -\log(1.0 \times 10^{-14})$$

$$pH + pOH = 14$$

تبين هذه العلاقة أن قيمتي pH و pOH لمحلول تكون كلتاهما موجبة اذا كانتا اقل من 14 ، اما في حال كون احداهما أكبر من 14 فعندها ستكون قيمة الاخرى سالبة. وبصورة عامة تكون قيم pH و pOH في المحاليل المخففة عند درجة 25°C كالآتي :

عند 25 °C	الحالة العامة	المحلول
$pH < 7 < pOH$	$pH < pOH$	حامضي
$pH = 7 = pOH$	$pH = pOH$	متعادل
$pH > 7 > pOH$	$pH > pOH$	قاعدي

انتبه !

يستخدم في الوقت الحاضر مصطلح "p" للتعبير عن تراكيز الايونات الاخرى (غير H^+ و OH^-)، و بشكل عام يقصد عند إضافة الحرف الصغير "p" قبل الرمز، سالب لوغارتم ذلك الرمز (و يدعى بدالة p). وعلى هذا الاساس فان الـ pH هو سالب لوغارتم تركيز H^+ و pOH هو سالب لوغارتم تركيز OH^- و pK هو سالب لوغارتم ثابت التفكك K. ومن الملائم هنا وصف ثابت الحاصل الايوني للماء بدلالة pK_w حيث ان $pK_w = -\log K_w$.

تمرين 3-6

اذا علمت ان pH محلول لحامض النتريك يساوي 3.3 ، ماهي مولارية المحلول ؟

ج : 5×10^{-4} M

تمرين 3-7

اكمل الجدول الاتي. هل وجدت علاقة واضحة بين قيم pH و pOH لكل محلول ؟ ماهي ؟

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.1 M HI				
0.06 M KOH				
0.02 M $Ba(OH)_2$				
0.0003 M H_2SO_4				

مثال 3-6

احسب $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH لمحلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.015 M.

الحـــل :

نكتب معادلة تأين الحامض القوي HCl والذي ينتج $[H^+]$.

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ولكون حامض الهيدروكلوريك حامضا قويا فانه يتفكك بشكل تام، وهذا يعني أن:

$$[H^+] = 0.015\ mol/L$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.015) = -(-1.82) = 1.82$$

وكما هو معلوم ان $pH + pOH = 14$ لذلك :

$$pOH = 14.00 - 1.82 = 12.18$$

ولكون $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ ، لذا يمكن حساب قيمة $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.015} = 6.7 \times 10^{-13}\ mol/L$$

مثال 3-7

احسب pH لمحلول الامونيا بتركيز 0.18 M علماً ان ثابت تأينها يساوي 1.8×10^{-5}.

الحـــل :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$\qquad\qquad\qquad x \qquad x$$

$$[K_b] = \frac{[OH^-][NH^+]_4}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0.18}$$

$$[OH^-] = 1.8 \times 10^{-3}\ mol/L$$

$$pOH = -\log\ [OH^-]$$

$$= -\log 1.8 \times 10^{-3} = 2.74$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$= 14 - 2.74 = 11.26$$

جدول 3- 2

مديات الـ pH لعدد من المواد المعروفة

المادة	مدى الـ pH
محتوى معدة الانسان	1.6–3.0
المشروبات الغازية	2.0–4.0
الليمون الحامض	2.2–2.4
الخل	2.4–3.4
الطماطم	4.0–4.4
ادرار الانسان	4.8–8.4
حليب الابقار	6.3–6.6
لعاب الانسان	6.5–7.5
بلازما دم الانسان	7.3–7.5
بياض البيض	7.6–8.0
مضاد الحموضة	10.5
محلول الامونيا المخفف	11–12



الشكل 3-2
تقاس قيمة الـ pH للمشروبات الغازية بجهاز مقياس pH. تكون الكثير من هذه المشروبات ذات فعل حامضي بسبب غاز CO_2 المذاب وبسبب مكوناتها الاخرى.

تمرين 3-8

احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH للمحلول المائي لـ $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.015 M. هل المحلول حامضي أم قاعدي؟ لماذا؟

6-3 التحلل المائي للاملاح

التحلل المائي هو تفاعل المادة مع الماء حيث تتضمن بعض تفاعلات التحلل المائي التفاعل مع أيونات H^+ أو OH^-.

وكمثال على ذلك تفاعل ايون الخلات CH_3COO^- مع الماء:

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

وينطبق الشيء نفسه على تفاعل الجذر الموجب (الحامض القرين) للقاعدة الضعيفة مع جزيء الماء ويكون المحلول الناتج عن ذلك حامضيا.

$$NH^+_{4(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

اما عند التعامل مع المحاليل المائية المخففة للاملاح فان ذلك يتطلب تصنيف الاملاح الى عدة انواع منها:

1-6-3 املاح لقواعد قوية وحوامض قوية

يمكن وصف هذه الاملاح بانها تتكون من الايون الموجب للقاعدة القوية والايون السالب للحامض القوي. وهذا النوع من الاملاح يعطي محاليل متعادلة وذلك لان ليس لايوناتها الموجبة ولا لايوناتها السالبة القابلية على التفاعل بشكل ملحوظ مع جزيئات الماء. و جعل الاتزان الموجود بين ايونات OH^- و H^+ يضطرب ومن امثلة هذه الاملاح $NaCl$ هو مشتق من القاعدة القوية $NaOH$ و الحامض القوي HCl .

2-6-3 أملاح لقواعد قوية وحوامض ضعيفة

عند اذابة أملاح مشتقة من قواعد قوية وحوامض ضعيفة في الماء يكون المحلول الناتج ذا صفة قاعدية دائما، بسبب قابلية الايون السالب للملح (العائد في الاصل للحامض الضعيف) على التفاعل مع ايونات H^+ للماء لذلك تنقص كمية H^+ في المحلول ما يجعل جزيئات H_2O تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية OH^- ويصبح المحلول قاعديا.

وتمثل هذه العملية التحلل المائي للملح ومن امثلة هذه الاملاح خلات البوتاسيوم والذي هو ملح مشتق من القاعدة القوية KOH والحامض الضعيف CH_3COOH .

3-6-3 أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض قوية

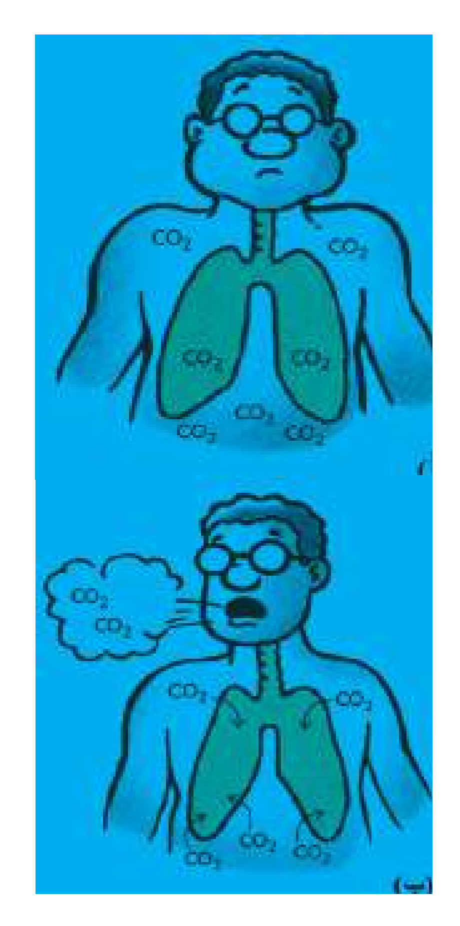
عند اذابة أملاح مشتقة من قواعد ضعيفة وحوامض قوية في الماء يكون المحلول الناتج ذا صفة حامضية دائما، بسبب قابلية الايون الموجب للملح (العائد في الاصل للقاعدة الضعيفة) على التفاعل مع ايونات OH^- للماء لذلك تنقص كمية OH^- في المحلول ما يجعل جزيئات H_2O تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية H^+ ويصبح المحلول حامضياً.

وتمثل هذه العملية التحلل المائي ايضاً للملح ومن امثلة هذه الاملاح كلوريد الامونيوم والذي هو ملح مشتق من القاعدة الضعيفة NH_3 والحامض القوي HCl .

7-3 المحاليل المنظمة (محاليل بفر) Buffer Solutions

هل تعلم

(أ) عند انقطاع التنفس، تزداد كمية CO_2 في الدم ما يؤدي الى زيادة كمية حامض الكاربونيك وانخفاض في قيمة pH الدم،
(ب) عند التنفس بسرعة تقل نسبة CO_2 في مجرى الدم حيث يؤدي ذلك الى نقصان كمية حامض الكاربونيك وارتفاع قيمة pH الدم.



في التفاعلات التي تجرى في المختبرات العلمية و في كثير من العمليات الصناعية اضافة الى العمليات التي تجري داخل اجسام الكائنات الحية (النباتات والحيوانات)، تكون هناك حاجة للمحافظة على قيمة الـ pH ثابتة دون تغير على الرغم من اضافة كميات قليلة من حوامض اوقواعد. فعلى سبيل المثال، تكون معظم العمليات الحيوية داخل جسم الانسان حساسة جدا لقيمة pH سوائل الجسم كنقل الاوكسجين بوساطة الهيموكلوبين وكذلك فعالية الانزيمات في الخلايا، فلذلك تستعمل أجسامنا خليطاً من المركبات تدعى نظام بفري (نظام مانع لتغير الـ pH) للمحافظة على قيمة الـ pH ضمن مدى محدود لاتسمح بتجاوزه. تدعى قابلية المحلول على مقاومة التغير في تركيز ايون H^+ عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية بفعل البفر اوالسلوك البفري (Buffer action)، ويدعى المحلول الذي يمتلك هذه الخاصية (القابلية على مقاومة التغير في تركيز ايون H^+ عند اضافة حامض او قاعدة) بمحلول بفر (او محلول منظم).

تتكون محاليل البفر عادة من مكونين اثنين، احدهما يمكنه التفاعل مع القاعدة المضافة للمحلول ويعادلها بينما يعادل المكون الثاني كمية الحامض المضافة وبذلك يكون للمحلول فعل البفر. يحضر هذا النوع من المحاليل عادة بمزج حامض ضعيف مع احد الاملاح المشتقة من هذا الحامض الضعيف، او قاعدة ضعيفة مع احد الاملاح المشتقة من القاعدة الضعيفة. فعلى سبيل المثال يمكن تحضير محلول بفر مكون من مزج محلول لحامض الخليك (حامض ضعيف) مع محلول خلات الصوديوم (ملح مشتق من حامض الخليك)، ولفهم كيف يمكن لهذا المحلول الناتج مقاومة التغير في الـ pH ندرس اولا تاثير اضافة كمية من حامض HCl القوي اليه ومقارنة ذلك مع إضافة نفس الكمية من هذا الحامض الى الماء النقي وكما ياتي:

تسبب اضافة كمية صغيرة من حامض قوي الى الماء النقي زيادة كبيرة في تركيز ايون H^+ اي نقصان حاد في قيمة pH المحلول الناتج، بينما لاتؤدي اضافة نفس الكمية من الحامض لمزيج حامض الخليك وخلات الصوديوم، الى زيادة ملحوظة في تركيز ايون H^+ لان هذا الايون لايبقى طليقا في المحلول لانه يتفاعل مع أيون الخلات CH_3COO^- الناتج من تاين خلات الصوديوم لتكوين حامض الخليك (حامض ضعيف قليل التفكك) وبذلك لاتنخفض قيمة pH المحلول بل تبقى ثابتة تقريبا.

اما عند اضافة كمية صغيرة من قاعدة قوية مثل NaOH الى كمية من الماء فان تركيز ايونات OH^- في المحلول الناتج سوف يزداد بشكل كبير بسبب تفكك القاعدة التام مايؤدي الى ارتفاع قيمة pH المحلول. و عند اضافة نفس الكمية من القاعدة الى المزيج البفري (CH_3COOH مع CH_3COONa) فان ايونات OH^- الناتجة من تفكك القاعدة القوية لايمكنها البقاء في المحلول بل تتفاعل على الفور مع حامض الخليك (تتحد مع ايونات الهيدروجين الناتجة من تفكك حامض الخليك) لتكوين الماء وبذلك لن تتاثر قيمة pH هذا المزيج بشكل ملحوظ.

ويمكن القول مما سبق ان الحامض القوي المضاف والقاعدة القوية المضافة الى محلول البفر قد تعادلت نتيجة لتفاعلها مع مكونات المحلول وان ذلك يعني بقاء قيمة pH المحلول ثابتة لاتتغير، ولكن في الحقيقة عند إضافة HCl نتج من ذلك تكون زيادة من حامض الخليك وهو حامض ضعيف يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى نقصان صغير في قيمة pH المحلول. ومن ناحية اخرى، فاضافة NaOH الى هذا المزيج البفري يؤدي الى تكوين كمية اضافية من ملح خلات الصوديوم (ملح قاعدي) وأن زيادة تركيز هذا الملح تؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول.

يمكن دراسة حالة الاتزان الناشئ في المحلول الذي يحوي حامضاً ضعيفاً HA (أو قاعدة ضعيفة) مع الملح المشتق منه MA كالاتي:

$$HA_{(aq)} \rightleftharpoons \underset{X}{H^+_{(aq)}} + \underset{X}{A^-_{(aq)}}$$

يهمل حسابياً لقلته

$$MA_{(s)} \longrightarrow M^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

وهذا يعني انه عند حالة الاتزان تكون:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

او أن

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

وهكذا يمكن كتابة العلاقة السابقة كالاتي:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

حيث إن [acid] تمثل تركيز الحامض و [salt] هو تركيز الملح، وبأخذ سالب لوغاريتم طرفي المعادلة ينتج:

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

وبنفس الاسلوب يمكن اشتقاق علاقة لوصف حالة الاتزان التي تحصل في محلول مكون من مزيج من قاعدة ضعيفة واحد الاملاح المشتقة منها للحصول على الاتي:

هل تعلم

تأثير الآيون المشترك: هي ظاهرة يقل فيها تفكك الالكتروليت الضعيف نتيجة لوجود الكتروليت قوي يحوي أحد ايونات الالكتروليت الضعيف في المحلول.

أ- تقل درجة تفكك حامض الخليك بوجود خلات الصوديوم بفعل الايون المشترك (مجموعة الخلات) الذي يعكس تأين الحامض الضعيف بالاتجاه العكسي للتخلص من الزيادة في تركيز ايون الخلات حسب قاعدة لوشاتليه لذلك يزداد تكوين حامض الخليك فتقل درجة تفككه. مما يؤدي الى تقليل $[H^+]$ وهو بدوره يعني تقليل حامضية الحامض الضعيف وعليه) تزداد pH المحلول).

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

ب- يقلل من درجة تفكك الالكتروليتات الضعيفة (القواعد الضعيفة)

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

بأضافة كلوريد الامونيوم الى محلول للامونيا مما يؤدي الى زيادة $[NH_4^+]$ مما يؤدي الى ازاحة التوازن بالاتجاه الخلفي (العكسي) وهذا يؤدي الى تقليل $[OH^-]$ أو تقليل قاعدية القاعدة الضعيفة (فتقل pH المحلول).

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

وأن

$$pOH = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

حيث إن [base] تمثل تركيز القاعدة و [salt] هو تركيز الملح.

مثال 3 – 8

احسب تركيز ايون H^+ و pH لمحلول مكون من مزيج من 0.1 M حامض الخليك و 0.2 M خلات الصوديوم.

الحـــل :

المزيج مكون من حامض ضعيف و احد املاحه، وهو بذلك تكون له صفة محلول بفر، اذن :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

وبما أن قيمة $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ وان $[acid] = 0.1$ M

و $[salt] = 0.2$ M ينتج ان :

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.2} = 9.0 \times 10^{-6}$$

ويمكن حساب pH المحلول باستخدام العلاقة :

$$pH = -\log[H^+] = -\log 9.0 \times 10^{-6} = 5.04$$

او بتطبيق العلاقة الاتية مباشرة :

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

وبما أن قيمة $pK_a = -\log K_a$ لذلك فإن :

$$pH = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log \frac{0.2}{0.1}$$

$$pH = 4.74 + \log 2 = 4.74 + 0.30 = 5.04$$

وهنا يمكـــن مقارنة قيمة تركيز ايون H^+ وقيمة pH المحسوبة لهذا المحلول (المزيج البفري) مع تلك القيم المحسوبة لمحلول حامض الخليك الذي يكون تركيزه 0.1 M حيث انهـــــــا ($[H^+] = 1.35 \times 10^{-3}$ M) و ان (pH= 2.87) على التوالي.

تمرين 3-9

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) لمحلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15 mole / L و NH_4Cl بتركيز 0.3 mole / L، وقارن النتيجة مع قيمة pH محلول الامونيا ذي تركيز 0.15 M. علماً ان $pK_b = 4.74$.

ج : 11.22 ; 8.96

مثال 3-9

ماذا يجب ان يكون تركيز كلوريد الامونيوم في محلول يحتوي على امونيا ($pK_b = 4.74$) بتركيز $0.1\ M$ لتكون قيمة pH المحلول تساوي 9.0؟

الحـــل :

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9 = 5$$

المزيج مكون من قاعدة ضعيفة مع احد املاحها يمكن الاعتماد على العلاقة الاتية :

$$pOH = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log \frac{[salt]}{0.1}$$

$$\log \frac{[salt]}{0.1} = 5 - 4.74 = 0.26$$

$$\frac{[salt]}{0.1} = 10^{0.26} = 1.82$$

$$[salt] = 0.1 \times 1.82 = 0.182\ mol/L$$

تمرين 3-10

ما تركيز حامض الخليك في محلول يحوي اضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز $0.3\ mol/L$ اذا علمت ان قيمة pH المحلول كانت تساوي 4.31؟ علماً ان $PK_a = 4.74$.

ج : $0.81\ M$

مثال 3-10

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) بعد اضافة 1 mL من محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه $10\ M$ الى لتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك بتركيز $0.1\ M$ وخلات الصوديوم بتركيز $0.1\ M$.

(ملاحظة : اهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد اضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال). علماً ان $pK_a = 4.74$.

الحـــل :

يمكن تمثيل المزيج البفري المكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم بالمعادلات الاتية :

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$CH_3COONa_{(s)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

1. تحسب كميات (عدد مولات) حامض الخليك وخلات الصوديوم في المحلول (قبل اضافة الحامض القوي) كالاتي :

تمرين 3-11

ماهو التاثير الناتج من اضافة 26.75 g (0.5 mol) من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز $0.1\ M$ على درجة تفكك القاعدة؟ اذا علمت ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

ج : درجة تفكك القاعدة اكبر بمقدار 360.

عدد مولات حامض الخليك في لتر من المحلول = M_{CH_3COOH} x V (L)

$= 0.1\ mol/L\ x\ 1\ L\ = 0.1\ mol$

عدد مولات خلات الصوديوم في لتر من المحلول = M_{CH_3COONa} x V (L)

$= 0.1\ mol/L\ x\ 1\ L = 0.1\ mol$

2. يتفكك حامض HCl بشكل تام حسب المعادلة الاتية :

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

لينتج كمية من ايونات H^+ مكافئة لكمية الحامض المضاف

عدد مولات ايون H^+ في لتر من المحلول = M_{HCl} x V (L)

$$= 10\ mol/L \times 1\ mL \times \frac{1\ L}{1000\ mL} = 0.01\ mol$$

ها مع مايكافئها من يونا الخلات لتكوين كمية مكافئة من حامض الخليك .

3. تحسب كميات وتراكيز ايون الخلات و حامض الخليك في المحلول بعد الاضافة كالاتي :

كمية أيون H^+ الناتجة + كمية حامض الخليك قبل الاضافة =
كمية حامض الخليك بعد الاضافة

$= 0.1\ mol + 0.01\ mol = 0.11\ mol$

$$[CH_3COOH] = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)} = \frac{0.11\ (mol)}{1\ (L)} = 0.11\ mol/L$$

كمية أيون H^+ الناتجة – كمية خلات الصوديوم قبل الاضافة =
كمية خلات الصوديوم بعد الاضافة

$= 0.1\ mol - 0.01\ mol = 0.09\ mol$

$$[CH_3COO^-] = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)} = \frac{0.09\ (mol)}{1\ (L)} = 0.09\ mol/L$$

4. تطبق المعادلة الخاصة بحساب قيمة pH محلول بفر كالاتي :

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.09}{0.11}$$

$$pH = 4.74 + (-0.087) = 4.66$$

تمرين 3-12

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) (أ) للتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M ، وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M، (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد أضافة 1 mL من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH وناقش النتيجة. علماً ان pK_b = 4.74 (أهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد أضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال).

ج : أ- 9.26 ; ب- 9.06

والتغير في $\Delta pH = -0.2$

يُعَدُّ ذوبان المواد الصلبة في الماء من العمليات المهمة في الكيمياء، حيث تعتمد قابلية ذوبان أي مادة أيونية (مثل الاملاح) في الماء على الفرق في مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء و تميؤها، وعلى هذا الاساس تختلف المواد في قابلية ذوبانها في الماء.

لقد درسنا في هذا الفصل سلوك المواد قابلة الذوبان في الماء، ولكن هناك مواد اخرى شحيحة الذوبان (قليلة الذوبان جدا) تخضع عملية ذوبانها في الماء الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب (غير الذائب أو غير المتفكك) وبين الايونات الناتجة من تفككها حيث يدعى هذا المحلول بالمحلول المشبع للمادة، ويمكن وصف عملية ذوبان مركب أيوني صلب (AB) شحيح الذوبان في الماء كما يأتي:

$$AB_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$$

ويعبر عن ثابت الاتزان (K_{eq}) لهذه العملية بالعلاقة الاتية:

$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB][H_2O]}$$

ولكون المركب شحيح الذوبان في الماء، لذلك، يمكن اعتبار قيمة $[AB]$ تبقى ثابتة لاتتغير تقريبا نتيجة لعملية تفكك جزء صغير جدا منه، وكذلك فكما هو معلوم يمكن اعتبار قيمة $[H_2O]$ ثابتة أيضا في أثناء العملية لكون الماء هو المذيب، وعلى هذا الاساس يمكن كتابة العلاقة السابقة كالاتي:

$$K_{sp} = [A^+][B^-]$$

حيث أن

$$K_{sp} = K_{eq}[AB][H_2O]$$

تدعى القيمة K_{sp} بثابت حاصل الذوبان، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة وتستعمل بشكل كبير للتعبير (او قياس) مقدار ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمة ثابت حاصل الذوبان.

هل تعلم

عند خلط محلول كبريتيد الامونيوم مع محلول نترات الكادميوم يتكون راسب اصفر هو كبريتيد الكادميوم.

$$(NH_4)_2S_{(aq)} + Cd(NO_3)_{2(aq)} \rightarrow CdS_{(s)} + 2NH_4NO_{3(aq)}$$

يستعمل ملح كبريتيد الكادميوم شحيح الذوبان لاعطاء اللون الاصفر في صنع الاصباغ الزيتية التي يستعملها الرسامون.

وبشكل عام يمكن تعريف ثابت حاصل الذوبان لمركب ايوني شحيح الذوبان على انه حاصل ضرب التراكيز المولارية (للأيونات المكونة للمركب عند حالة الاتزان) تسمى في المحاليل المائية المشبعة بالذوبانية المولارية s) كل مرفوع لاس مساو لعدد الايونات في المعادلة الكيميائية الموزونة التي تعبر عن تفكك المركب. اما الذوبانية المولارية s للملح شحيح الذوبان هي عدد مولات الملح التي تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع للملح (اي عند حالة الاتزان بين المادة الصلبة ومحلول المادة).

مثال 3-11

ماهي الذوبانية المولارية لملح كبريتات الرصاص $PbSO_4$؟ إذا علمت ان ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$.

الحـــل:

تكتب اولا معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $PbSO_4$:

$$PbSO_{4(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + SO_{4\,(aq)}^{2-}$$

نفرض أن الذوبانية المولارية لملح $PbSO_4$ تساوي s mole / L، حيث يلاحظ أن $[Pb^{2+}] = s$ و $[SO_4^{2-}] = s$، ذلك لكون ان ذوبان مول واحد من $PbSO_4$ ينتج في المحلول مول واحد من أيونات Pb^{2+} و مول واحد من أيونات SO_4^{2-}. و بالاعتماد على ذلك، تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} وكما يأتي:

$$PbSO_{4\,(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + SO_{4(aq)}^{2-}$$

$$\quad\quad s\,(mol/L) \quad\quad s\,(mol/L)$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = s \times s = s^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 1.26 \times 10^{-4}\ mol/L$$

تمرين 3-13

احسب ثابت حاصل الذوبان K_{sp} لملح يودات الرصاص $pb(IO_3)_2$ اذا علمت ان لتر واحد من المحلول المائي المشبع يحتوي على 3.9×10^{-5} M منه.

ج: 2.4×10^{-13}

مثال 3-12

احسب قيمة ثابت حاصل الاذابة K_{sp} لملح كبريتات الباريوم، اذا علمت أن لتراً واحداً من محلوله المائي المشبع يحوي 0.0025g من ملح $BaSO_4$ الذائب.

الحـــل:

تكتب أولاً معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $BaSO_4$، ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp}. ومن قيمة ذوبانية الملح (0.0025 g/L) يمكن حساب الذوبانية المولارية (s) (mol/L) لهذا الملح وتركيز أيونات الملح في المحلول. وكما هو معلوم ففي المحلول المشبع لهذا الملح، تنشأ حالة اتزان بين الملح الصلب (غير الذائب) والجزء المتفكك منه (الذائب) وكما ياتي:

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

تحسب الذوبانية المولارية (s) لملح $BaSO_4$ (M = 233 g/mol) وذلك بالاعتماد على ذوبانيته:

الذوبانية المولارية لكبريتات الباريوم s (mol/L) =

$$\text{ذوبانية كبريتات الباريوم } (g/L) \times \frac{1(mol)\ BaSO_4}{233\ (g)\ BaSO_4}$$

$$s\ BaSO_4\ (mol/L) = 0.0025\ (g/L) \times \frac{1\ (mol)\ BaSO_4}{233\ (g)\ BaSO_4}$$

$$s\ BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-5}\ mol/L$$

وكما تظهر المعادلة الموزونة لذوبان $BaSO_4$ أن تفكك كل جزيء من الملح ينتج أيوناً واحداً Ba^{2+} و أيوناً واحداً من SO_4^{2-}، لذلك:

$$BaSO_{4\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$1.1 \times 10^{-5}\ M \qquad 1.1 \times 10^{-5}\ M \qquad 1.1 \times 10^{-5}\ M$$

وهذا يعني أنه في المحلول المائي المشـــــــــبع لهذا الملح يكون $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-5}\ M$، وبتعويض هذه القيم في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} ينتج:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.1 \times 10^{-5})(1.1 \times 10^{-5}) = 1.2 \times 10^{-10}$$

تمرين 3-14

اذا علمت أن لتراً واحداً من المحلول المشبع لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mole) يحوي 0.0215 g من الملح، احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح.

ج: 1.09×10^{-12}

تمرين 3-15

احسب الذوبانية المولارية و الذوبانية بدلالة (g/L) لملح كلوريد الفضة AgCl (M =143.5 g/mol) في محلوله عند حالـــة الاتزان، اذا علمـــــت ان $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$.

ج: $1.34 \times 10^{-5}\ mol/L$

$1.92 \times 10^{-3}\ g/L$

يُعَدُّ ثابت حاصل الاذابة K_{sp} مقياس لمدى ذوبانية المركبات شحيحة الذوبان، كما أنه يُعَدُّ مقياساً لعملية الترسيب، فمن خلال معرفة قيم حاصل الإذابة نعرف على مراحل عملية الترسيب للمواد ومدى اكتمال ترسيب مادة معينة من عدمه. فعندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب في محلول أكبر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب، تبدأ عملية الترسيب وذلك باتحاد ايونات الراسب (كلٌ مرفوع الى آس مساوٍ الى عدد مولاتهِ في المعادلة الموزونة) لتكوين جزيئاته غير المتفككة والتي تنفصل عن المحلول على شكل مادة صلبة(راسب)، اما عندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب المشار اليها في محلول أصغر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب تبدأ عملية ذوبان جزيئات الراسب . وعندما يتساوى ثابت حاصل الإذابة مع حاصل ضرب التراكيز فإن المحلول يصبح مشبعاً وهذا يعني الوصول الى حالة اتزان بين عمليتي ذوبان الراسب وإعادة ترسيبه.

مثال 3-13

اذا علمت ان تركيز ايون الفلوريد F^- في محلول يساوي $2 \times 10^{-2}M$. احسب ادنى تركيز من ايون الكالسيوم يكون لازماً وجوده في المحلول لبدء ترسب ملح فلوريد الكالسيوم CaF_2 ($K_{sp} = 4.9 \times 10^{-11}$).

الحـــل:

تكتب اولا معادلة كيميائية موزونة تمثل تفكك ملح فلوريد الكالسيوم ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبانية:

$$CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$$

تبدأ عملية ترسيب اي ملح شحيح الذوبان عندما يكون حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الراسب في المحلول كل مرفوع الى اس مساوٍ لعدد مولاته في معادلة تفكك الملح الموزونة (الحاصل الايوني) اكبر (او حتى عندما يبلغ حاصل ضرب بالكاد قيمة مساوية لقيمة K_{sp} ويقصد بذلك حالة الاتزان بين الايونات في المحلول والراسب الصلب المتكون). لذلك يمكن حساب ادنى قيمة لتركيز ايون الكالسيوم في محلول يكون تركيز ايون الفلوريد فيه يساوي $2 \times 10^{-2}M$. من حالة الاتزان وكالاتي:

$$K_{sp} = (x\,M) \times (2 \times 10^{-2}M)^2$$

$$4.9 \times 10^{-11} = (x) \times (2 \times 10^{-2}M)^2$$

$$x = 1.23 \times 10^{-7}M$$

تمرين 3-16

هل يتكون راسب عند مزج $10ml$ من $0.01M$ محلول يحتوي ايونات SO_4^{2-} و $10ml$ من $0.001M$ محلول يحتوي ايونات Ba^{2+}، علماً $K_{sp}(BaSO_4) = 1.6 \times 10^{-10}$.

ج: يتكون راسب

9-3 العوامل المؤثرة على الذوبانية

هناك عدد كبير من العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب (تسبب في زيادتها او نقصانها)، ومن اهم تلك العوامل هي درجة الحرارة و تأثير الايون المشترك و تاثير الاس الهيدروجيني pH.

1. تاثير درجة الحرارة

سبق أن تمت الاشارة الى أن عملية ذوبان أي مادة تصاحبها امتصاص طاقة للتغلب على قوى الترابط بين مكونات المادة المذابة والتي تحصل عليها من انتشار و تميؤ مكونات المادة بعدد التفكك (التأين) في الوسط المائي مايؤدي في معظم الاحيان الى ارتفاع او انخفاض في درجة حرارة المحلول تبعا للفرق بين الطاقة الممتصة والطاقة المتحررة (راجع فصل الثرموداينميك). وفي الواقع العملي، تزداد ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان بزيادة درجة الحرارة ولكن يختلف مقدار هذه الزيادة من مادة الى اخرى.

2. تأثير الايون المشترك

كما سبق أن تعلمنا، انه يمكن الاستفادة من قاعدة لو شاتليه لاستنتاج ان ذوبانية اي الكتروليت ضعيف (مثل الملح شحيح الذوبان) تنخفض عند وجود زيادة من ايونات مشتركة لهذه المادة في المحلول، ويمكن من الناحية العملية الاستفادة من هذه الظاهرة في التحكم بعملية ذوبان الرواسب (المواد شحيحة الذوبان).

مثال 3-14

ماهي الذوبانية المولارية لملح يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ $(K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9})$ (أ) في الماء النقي، (ب) في محلول يودات البوتاسيوم KIO_3 بتركيز 0.02 mole / L؟ ثم قارن النتائج.

الحل:

(أ) نفرض ان s = الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي

$$Ba(IO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2IO^{-}_{3\,(aq)}$$

$$s\,M \qquad\qquad s\,M \qquad\qquad 2s\,M$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^{-}]^2 = (s)(2s)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

وبحل المعادلة لايجاد قيمة s (الذوبانية المولارية) ينتج:

$$s = 7.3 \times 10^{-4}\ mol/L$$

وهذا يعني ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي تساوي 7.3×10^{-4} M.

هل تعلم

ترسيب الأملاح الشحيحة الذوبان

إن كلوريد الفضة ملح شحيح الذوبان في الماء وعند اضافة NaCl (كلوريد الصوديوم) ملح قوي تزداد $[Cl^-]$ في المحلول مما يؤدي الى ازاحة التوازن عكسياً أي زيادة ترسيب كلوريد الفضة، فتقل قابلية ذوبانه.

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons \underbrace{Ag^+ + Cl^-}_{\text{في المحلول المشبع}}$$

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

(ب) يعتبر ملح KIO_3 الكتروليت قوي يتفكك بشكل تام لذلك فان تركيز ايون IO_3^- في محلوله المائي يحسب كالاتي:

$$\underset{0.02\ M}{KIO_{3(s)}} \longrightarrow \underset{0.02\ M}{K^+_{(aq)}} + \underset{0.02\ M}{IO^-_{3(aq)}}$$

نفرض ان y = الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول KIO_3 الذي تركيزه $0.02\ M$.

$$\underset{y\ M}{Ba(IO_3)_{2(s)}} \rightleftharpoons \underset{y\ M}{Ba^{2+}_{(aq)}} + \underset{2y\ M}{2IO^-_{3(aq)}}$$

وبما ان ايون IO_3^- هو ايون مشترك، لذلك فان تركيزه في المحلول $[IO_3^-]$ يساوي حاصل جمع $0.02\ mole/L$ (تركيزه الناتج من التفكك التام لملح KIO_3) و $2y\ mole/L$ (التركيز الناتج من التفكك الجزئي لملح $Ba(IO_3)_2$)، اي يساوي $(0.02 + 2y)\ mole/L$، لذلك:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y)(0.02 + 2y)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

ولتبسيط حل هذه المعادلة لايجاد قيمة y، يمكن افتراض ان كمية ايون IO_3^- في المحلول الناتجة من تفكك ملح $Ba(IO_3)_2$ شحيح الذوبان هي صغيرة جدا مقارنة مع تلك الناتجة من ذوبان KIO_3 (خصوصا مع وجود تاثير للايون المشترك) اي ان $0.02 >> 2y$، لذلك فان $(0.02 + 2y) \approx 0.02\ mol/L$.

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y) \times (0.02)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$y = 3.9 \times 10^{-6}\ mol/L$$

يلاحظ من النتائج، ان ذوبانية ملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء المقطر اكبر بكثير مما هي عليه في محلول KIO_3 (اي بوجود الايون المشترك) ويمكن حساب نسبة ذوبانية هذا الملح في الوسطين المائيين المختلفين كالاتي:

$$\frac{\text{الذوبانية المولارية في الماء النقي}}{\text{الذوبانية المولارية في محلول يودات البوتاسيوم}} = \frac{7.3 \times 10^{-4}\ mol/L}{3.9 \times 10^{-6}\ mol/L} \approx \frac{187}{1}$$

اي ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول يودات البوتاسيوم KIO_3 الذي تركيزه $0.02\ mole/L$ هي اقل تقريبا بمقدار 187 مرة من ذوبانيته في الماء النقي.

تمرين 3-17

قيمة ثابت حاصل الاذابة لملح فلوريد المغنيسيوم MgF_2 تساوي $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$. (أ) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي، (ب) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF (الكتروليت قوي) تركيزه $0.1\ mole/L$، ثم قارن النتيجتين.

ج: أ- $1.18 \times 10^{-3}\ M$

ب- $6.5 \times 10^{-7}\ M$

تقل قابلية الذوبان

3. تأثير الاس الهيدروجيني

تعتمد ذوبانية الكثير من المواد على تركيز ايون H^+ في المحلول، ومن اهم تلك المواد هي التي يشكل ايون الهيدروجين او ايون الهيدروكسيد احد مكوناتها مثل هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$، حيث يتغير مقدار ذوبانية هذه المواد مع تغير قيمة pH للمحلول ومن خلال تاثير الايون المشترك.

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

فاضافة حامض (زيادة تركيز ايون H^+) الى المحلول المشبع لهذا المركب يؤدي الى اتحاد ايونات H^+ مع ايونات الهيدروكسيد لتكوين جزيئات الماء وهذا يؤدي الى اختلال في عملية الاتزان الممثلة بالمعادلة السابقة، ولتعويض النقص الحاصل في ايونات OH^- تتفكك مزيد من جزيئات المركب (اي زيادة ذوبانيته). اما عند اضافة قاعدة (ايونات OH^-) الى المحلول المتزن لهذا المركب فان ذلك يؤدي الى تقليل الذوبانيه من خلال تاثير الايون المشترك.

مثال 3-15

احسب الذوبانية المولارية لهيدروكسيد المغنيسيوم ($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$) في محلول مائي ثبتت درجة حموضته عند $pH= 10.5$.

الحــل:

(أ) $pH = -\log[H^+] = 10.5$

$$[H^+] = 10^{-10.5} = 3.2 \times 10^{-11}\ mol/L$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.2 \times 10^{-11}} = 3.1 \times 10^{-4}\ mol/L$$

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$s\ M \qquad s\ M \qquad 3.1 \times 10^{-4}\ M$$

ونعوض الان في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} كالاتي:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$1.8 \times 10^{-11} = (s)(3.1 \times 10^{-4})^2$$

$$s = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(3.1 \times 10^{-4})^2} = 1.9 \times 10^{-4}\ mol/L$$

اي ان $1.9 \times 10^{-4}\ M$ تساوي الذوبانية المولارية للمركب $Mg(OH)_2$ في محلول درجة حموضته مثبتة عند $pH= 10.5$.

تمرين 3-18

احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند (أ) $pH= 6$، و(ب) $pH = 9.0$، اذا علـــــــــــــمت ان $K_{sp}\ Zn(OH)_2 = 1.2 \times 10^{-17}$، ثم ناقش النتائج.

ج: أ- $0.12\ M$

ب- $1.2 \times 10^{-7}\ M$

تقل قابلية الذوبان

تمرين 3-19

ما هي اقل دالة حامضية (pH) لمحلول يحتوي ايون الحديد (III) بتركيزيساوي $2 \times 10^{-10}\ M$، التي اذا تم الوصول اليها او تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول، علماً أن Ksp لهيدروكسيد الحديد (III) تساوي 5×10^{-38}.

ج: 4.8

1-3 اختر الجواب الصحيح مع بيان السبب بوضوح

1- $pH = 7$ لأحد المحاليل الآتية

أ- NH_4NO_3 ب- $NaNO_2$ ج- $NaNO_3$

2- مقدار التغير في pH يكون كبيراً جداً عند اضافة HCl بتركيز عالي الى لتر من

أ- الماء المقطر ب- ماء البحر ج-محلول قاعدي

3- احد المحاليل الآتية تصل الى حالة الاتزان عند التأين

أ- H_2SO_4 ب- CH_3NH_2 ج- KOH

2-3 جد مقدار التغير في قيمة PH للماء عند اضافة الى لتر منه المحاليل الاتية:

1. 1mL من HCl تركيزه 10M.

2. 1mL من NaOH تركيزه 10M .

ج : 1) $\Delta pH = -5$ ، 2) $\Delta pH = 5$

3-3 ما عدد غرامات CH_3COOH ($M = 60 g/mol$) الواجب اضافتها إلى 250 ml من الماء المقطر ليصبح pH المحلول بعد الاضافة 2.7 علماً بإن pka للحامض = 4.74

ج : 3.3g

4-3

ما عدد مليغرامات يودات الباريوم ($M = 487\ g/mol$ و $K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) التي يمكن أن تذوب في 150 mL من الماء النقي؟

ج : 53.4 mg

5-3 اكمل الفراغات في الجدول الاتي:

محلول	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.1 M HI				
0.15 M HF				
0.05 M $Ca(OH)_2$				
0.2 M NH_4OH				

علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} وثابت تفكك فلوريد الهيدروجين 6.5×10^{-4}

6-3 ذوبانية AgCl في محلوله المائي المشبع 1.34×10^{-5}

1- ذوبانيته في 0.1M من $CaCl_2$.

2- بين هل يترسب AgCl في محلول يحتوي على ايونات Cl^- ، Ag^+ كلا منهما بتركيز $1 \times 10^{-6}M$ ولماذا؟

ج: 1- $9 \times 10^{-10}M$

2- لا يترسب .

3-7 ما تركيز الامونيا $[NH_3]$ في المحلول الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4^+] = 0.01$ M و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ M ؟ علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}

ج : 6.67×10^{-3} M

3-8 (أ) ماقيمة الاس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز (HNO_2) $K_a(HNO_2) = 4.5 \times 10^{-4}$ بتركيز 0.12 M ونتريت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز 0.15 M ؟ (ب) احسب قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 1.0 g من هيدروكسيد الصوديوم (M = 40 g / mol) الى لتر واحد من محلول البفر.

ج : 3.62 ; 3.45

3-9 اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو pH = 9.0 من مزج NH_3 مع NH_4Cl. كم يجب ان تكون النسبة بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ؟ علماً ان $pK_b = 4.74$

ج : 1.82

3-10 ما ذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علماً بإن $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$ وما ذوبانيته بعد اضافة 1ml من H_2SO_4 تركيزه 10M الى لتر من المحلول المشبع منه.

ج : 1.265×10^{-5} mol / L , 1.6×10^{-8} mol / L

3-11 احسب كتلة كلوريد الامونيوم (M= 53.5 g / mol) الواجب اضافتها الى 500 mL من محلول 0.15 M امونيا لجعل قيمة pH المحلول تساوي 9.0 .علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}

ج : 7.22g

3-12 احسب الذوبانية المولارية (mol / L) والذوبانية بدلالة (g / L) لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 ($pK_{sp} = 4.92$ و M = 314 g / mol) في (أ) الماء النقي، (ب) محلول 0.15 M كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4.

ج : أ- 0.014 M ; 4.396 g / L   ب- 4.4×10^{-3} M ; 1.38 g / L

3-13 ما عدد غرامات ملح كرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g / mol) التي يمكن ان تذوب في 100 mL من الماء المقطر ؟ علما بأن $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$.

ج : 2.161×10^{-3} g

3-14 ما ذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي 0.1 M ؟ اذا علمت ان $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$.

ج : 1.2×10^{-9} M

3-15 ما كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم (M = 56 g / mol) اللازم اضافتها الى 200 mL من الماء لتصبح قيمة pH المحلول الناتج تساوي 11 ؟

ج : 0.0112 g

3-16 لتر من محلول يحتوي 0.01 M من كل من ايونات Sr^{2+} ، Ba^{2+} اضيفت اليه كمية من Na_2SO_4 الصلب ايهما يترسب اولاً $BaSO_4$ أم $SrSO_4$ ولماذا ؟
علماً $K_{sp}(BaSO_4) = 1.6 \times 10^{-10}$ و $K_{sp}(SrSO_4) = 3.8 \times 10^{-7}$.

ج : يترسب اولاً $BaSO_4$

3–17 احسب قيمة الاس الهيدروجيني لمحلول نتج من تخفيف 1mL من 10 M حامض الهيدروكلوريك الى لتر بالماء .

ج : 2

3–18 ان تركيز أيون الكالسيوم $(M = 40\ g/mol)$ في بلازما الدم يساوي $0.1\ g/L$ ، فاذا كان تركيز أيون الاوكزالات فيه يساوي $1\times10^{-7}\ M$ ، هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 $(pK_{sp} = 8.64)$ ؟

ج : لايحصل ترسيب

3–19 محلول بفر يتكون من 0.02 M من NH_4Cl و 0.01 M من NH_3 ، أضيف الى لتر من المحلول 1 mL من KOH بتركيز 10 M ، احسب مقدار التغير بـ pH علماً بأن $K_b(NH_3) = 1.8\times10^{-5}$ ؟

ج : $\Delta pH = 0.6$

3–20 الذوبانية المولارية لـ $Pb(IO_3)_2$ في محلول 0.1 M من $NaIO_3$ تساوي $2.4\times10^{-11}\ mol/L$ أحسب الذوبانية المولارية لـ $Pb(IO_3)_2$ في محلول مشبع منه .

ج : $3.9\times10^{-5}\ M$

3–21 الاس الهيدروجيني لمحلول مشبع من $Fe(OH)_2$ يساوي 9.5 أحسب ذوبانيته في محلول له ثبتت حامضيته عند $pH = 10$ ؟

ج : $1.35\times10^{-6}\ M$

3–22 احسب التغير في الاس الهيدروجيني لمحلول من الفينول تركيزه 0.2M بعد تخفيفه بالماء لمئة مرة ؟

علماً بأن ثابت تأين الفينول $= 1.3\times10^{-10}$

ج : 1

3–23 محلول من حامض ضعيف النسبة المئوية لتأينه 1% و $pH = 2.7$ مزج مع ملحه المشتق منه تركيزه 0.1M ما pH المحلول الناتج بعد المزج؟

ج : $pH = 4.4$

3–24 اضيف 0.05mol من محلول $Ba(OH)_2$ مرة الى لتر من الماء المقطر ومرة اخرى الى لتر من محلول مكون من HCN و NaCN كل منهما بتركيز 0.3M كم سيكون مقدار التغير في قيمة pH في الحالتين علماً أن Ka لـ $HCN = 6\times10^{-10}$ ؟

ج : مع الماء $\Delta pH = 6$ ، مع بفر $\Delta pH = 0.3$

الفصل الرابع

4

تفاعلات التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية

Redox Reactions and Electrochemistry



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يوضح معنى التأكسد والاختزال وكيفية موزانة المعادلات الكيميائية التي تشتمل عليهما ويفسر معنى العامل المؤكسد والعامل المختزل .
- ☐ يبين كيفية موازنة المعادلات في الوسط الحامضي والقاعدي.
- ☐ يفهم معنى كل من المصطلحات الآتية : القطب ، الانود ، الكاثود ، التيار الكهربائي ، معادلة نرنست ، الخلية الكلفانية ، الخلية الالكتروليتية .
- ☐ يدرك تركيب قطب الهيدروجين القياسي واتخاذ جهده كمرجع لقياس جهود الاقطاب القياسية الأخرى.
- ☐ يفهم العمليات التي تحدث في اثناء التحليل والطلاء الكهربائي .
- ☐ يجد العلاقة بين وزن العنصر المتحرر عند القطب في أثناء التحليل الكهربائي وكمية التيار الكهربائي المار في خلية التحلِيل وتطبيق قانوني فاراداي .
- ☐ يفسر العلاقة بين جهد الخلية القياسي E°_{cell} والجهد غير القياسي E_{cell} والتغير في الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ وثابت الاتزان K_{eq} .
- ☐ يشرح تركيب البطاريات والتفاعلات التي تتم عند أقطابها المختلفة عند قيامها بتوليد التيار الكهربائي.

1-4 مقدمة

تُعدُّ الكيمياء الكهربائية فرعاً من فروع الكيمياء، تهتم بالتحولات بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية حيث تحصل بعض التفاعلات الكيميائية نتيجة لامرار تيار كهربائي، كما تؤدي بعض التفاعلات الكيميائية الى نشوء تيار كهربائي. والعمليات الكهروكيميائية هي تفاعلات تأكسد واختزال، ويتم فيها انبعاث طاقة بوساطة تفاعل تلقائي، ومن ثم تحويل هذه الطاقة الى طاقة كهربائية. او يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لانجاز تفاعل غير تلقائي.

إن تصميم واستعمال البطاريات المختلفة وكذلك عمليات الطلاء والترسيب الكهربائي عمليات تعتمد على القوانين المشتقة من الكيمياء الكهربائية واستعمال هذه القوانين يشمل جميع النشاطات والمجالات الصناعية. تُعَدُّ النضيدة (البطارية) المستعملة لتشغيل السيارة اوالراديو اوالمسجل اوالساعة اوبقية الاجهزة الكهربائية مثالاً جيداً على استخدام التفاعلات الكيميائية لتوليد الطاقة. ومن ناحية اخرى تعتبر عملية الطلاء الكهربائي للاوعية والمعدات والاجهزة وكذلك تصنيع الدوائر الالكترونية المطبوعة وعملية تنقية الفلزات وتحضير بعض العناصر مثالاً اخر تستخدم فيها الطاقة الكهربائية الخارجية لانجاز هذا النوع من التفاعلات.

2-4 أعداد التأكسد Oxidation Number

توصف عمليات او تفاعلات التاكسد والاختزال بدلالة اعداد سالبة وموجبة والصفر تُكتب فوق رمز العناصر المشتركة فيها وتسمى اعداد التاكسد او تسمى حالات التاكسد. يمثل عدد التأكسد لكل ذرة موجودة في جزيء مركب الشحنة الكهربائية (عدد الالكترونات) التي تفقدها او تكتسبها تلك الذرة. وفيما يلي القواعد المستخدمة لحساب اعداد التأكسد:

1- عدد التأكسد لأي عنصر غير متحد (عنصر حر) يساوي صفرا.

$Na, \quad Be, \quad K, \quad Pb, \quad H_2, \quad O_2, \quad P_4 = 0$

2- عدد التأكسد للايون احادي الذرة يساوي الشحنة على هذا الايون.

$Li^{+}, \quad Li = +1, \quad Fe^{3+}, \quad Fe = +3, \quad O^{2-}, \quad O = -2$

3- عدد التاكسد للهيدروجين (1+) ما عدا الهيدريدات فيأخذ (1-)

فعدد التأكسد للهيدروجين في الماء H_2O هو (1+)، اما عدد تأكسده في هيدريد الصوديوم NaH فهو (1-).

4- عدد التأكسد للاوكسجين (2-) ما عدا البيروكسيدات فيأخذ (1-)

فعدد التأكسد للاوكسجين في الماء H_2O هو (2-)، اما عدد تأكسده في بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 فهو (1-).

5-

أ- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الاولى، زمرة (IA) هو (+1)

$Li, \quad Na, \quad K, \quad Rb, \quad = +1$

ب- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثانية، زمرة (IIA) هو (+2)

$Be, \quad Mg, \quad Ca, \quad Sr = +2$

جـ- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثالثة، زمرة (IIIA) هو (+3)

$B, \quad Al, \quad Ga, \quad In = +3$

6- عدد التأكسد للهالوجينات، (الزمرة السابعة، VIIA) هو (-1) او قد يأخذ قيم موجبة

$F, \quad Cl, \quad Br, \quad I = -1$

ولاستخراج عدد التأكسد لذرات العناصر الاخرى عند وجودها في الجزيئات والتي لم تذكر في القواعد اعلاه، فيمكن استخدام القاعدتين الاتيتين:

القاعدة الاولى: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في مركب متعادل يساوي صفراً.

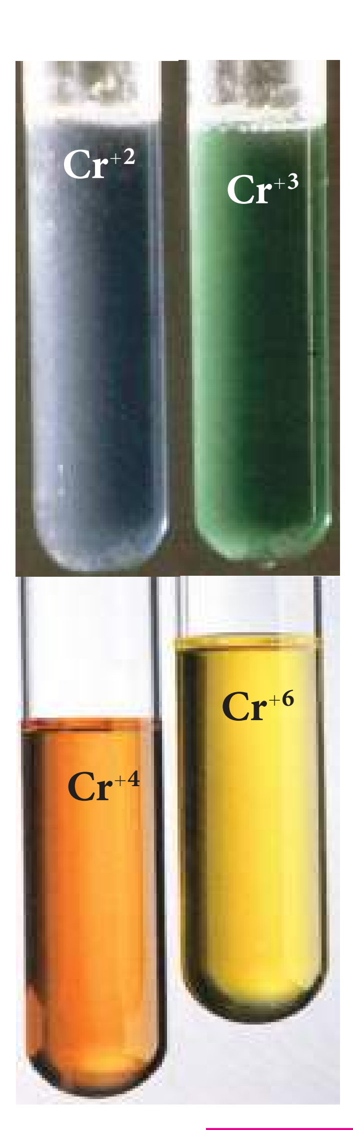
$Na = +1$ و $Cl = -1$ في NaCl: وحسب هذه القاعدة $(+1) + (-1) = 0$

القاعدة الثانية: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في ايون متعدد الذرات يساوي شحنة الايون.

$H = +1$ و $P = P$ و $O = -2$ في $H_2PO_4^-$ وحسب القاعدة:

$\{2\times(+1)\} + (P) + \{4\times(-2)\} = -1$ ومنه نجد عدد تأكسد الفسفور: $P = +5$

وقد تظهر الذرات التي لها اكثر من عدد تأكسد واحد في مركباتها المختلفة الوانا مختلفة مع تغير عدد تأكسدها [الشكل (4-1)]. يبين الجدول 4-1 قيم اعداد التأكسد للعناصر.



الشكل 4-1

تتغير الوان المحاليل التي تحتوي على املاح الكروم مع تغير عدد تاكسده في ذلك الملح.

مثال 4-1

حدد اعداد تاكسد العناصر في المركبات والايونات والذرات الاتية:

SO_2 و KCl و Mg^{2+} وPO_4^{3-} و BaO و F_2

الحـــل:

F_2: $F = 0$ حسب القاعدة (1)

BaO: يمكن ايجاد عدد تاكسد Ba حسب القاعدة الاولى، $O = -2$ و Ba، وعليه $(Ba) + (-2) = 0$ ومنه $Ba = +2$

PO_4^{3-}: يمكن ايجاد عدد تاكسد P حسب القاعدة الثانية، $O = -2$ و P، وعليه $(P) + \{4\times(-2)\} = -3$ ومنه $P = +5$

Mg^{2+}: $Mg = +2$ حسب القاعدة (2)

KCl: $Cl = -1$ و $K = +1$ حسب القاعدة (5 أو 6)

SO_2: يمكن ايجاد عدد تاكسد S حسب القاعدة الاولى، $O = -2$ و S، وعليه $(S) + \{2\times(-2)\} = 0$ ومنه $S = +4$

تمرين 4-1

احسب عدد تأكسد العناصر المشار اليها باللون الاحمر في المركبات والايونات الاتية:

MnO_4^{1-} و $K_2Cr_2O_7$ و $NaIO_3$ و H_2SO_4 و H_2CO_3 و HPO_4^{2-}

الجدول 4–1 قيم اعداد التاكسد للعناصر في الجدول الدوري

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** +1, −1																	2 **He**
3 **Li** +1	4 **Be** +2											5 **B** +3	6 **C** +4, +2, −4	7 **N** +5, +4, +3, +2, +1, −3	8 **O** +2, −½, −1, −2	9 **F** −1	10 **Ne**
11 **Na** +1	12 **Mg** +2											13 **Al** +3	14 **Si** +4, −4	15 **P** +5, +3, −3	16 **S** +6, +4, +2, −2	17 **Cl** +7, +6, +5, +4, +3, +1, −1	18 **Ar**
19 **K** +1	20 **Ca** +2	21 **Sc** +3	22 **Ti** +4, +3, +2	23 **V** +5, +4, +3, +2	24 **Cr** +6, +5, +4, +3, +2	25 **Mn** +7, +6, +4, +3, +2	26 **Fe** +3, +2	27 **Co** +3, +2	28 **Ni** +2	29 **Cu** +2, +1	30 **Zn** +2	31 **Ga** +3	32 **Ge** +4, −4	33 **As** +5, +3, −3	34 **Se** +6, +4, −2	35 **Br** +5, +3, +1, −1	36 **Kr** +4, +2
37 **Rb** +1	38 **Sr** +2	39 **Y** +3	40 **Zr** +4	41 **Nb** +5, +4	42 **Mo** +6, +4, +3	43 **Tc** +7, +6, +4	44 **Ru** +8, +6, +4, +3	45 **Rh** +4, +3, +2	46 **Pd** +4, +2	47 **Ag** +1	48 **Cd** +2	49 **In** +3	50 **Sn** +4, +2	51 **Sb** +5, +3, −3	52 **Te** +6, +4, −2	53 **I** +7, +5, +1, −1	54 **Xe** +6, +4, +2
55 **Cs** +1	56 **Ba** +2	57 **La** +3	72 **Hf** +4	73 **Ta** +5	74 **W** +6, +4	75 **Re** +7, +6, +4	76 **Os** +8, +4	77 **Ir** +4, +3	78 **Pt** +4, +2	79 **Au** +3, +1	80 **Hg** +2, +1	81 **Tl** +3, +1	82 **Pb** +4, +2	83 **Bi** +5, +3	84 **Po** +2	85 **At** −1	86 **Rn**

3-4 تفاعلات التأكسد والاختزال Redox Reactions

تمثل تفاعلات التاكسد والاختزال نوعا مهما من التفاعلات الكيميائية. فالطاقة الناتجة من احتراق الوقود بانواعه، والتيار الكهربائي الذي نحصل عليه من البطاريات وصدأ الحديد كلها انواع لتفاعلات التاكسد والاختزال، [الشكل (4-2)].

تتضمن تفاعلات التاكسد والاختزال انتقال للاكترونات. وكان اول تعريف لعمليتي التأكسد والاختزال هي فقدان او اكتساب الاوكسجين، على التوالي لكن هذا التعريف اصبح قديما رغم صحته، يعرف التاكسد والاختزال على النحو الاتي:

التأكسد (Oxidation): عبارة عن تغير كيميائي يصحبه فقدان في الالكترونات من ذرة او مجموعة من الذرات ويؤدي لزيادة في اعداد التأكسد. ففي التفاعل التالي الذي يتضمن تُكون ايونات الصوديوم وايونات الكلوريد في شبكة بلورية من خلال التفاعل الباعث للحرارة كما في المعادلة الكيميائية الاتية:

$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2NaCl_{(s)}$$

يمثل تكون ايونات الصوديوم عملية تاكسد لان كل ذرة صوديوم فقدت الكترونا لتصبح ايوناً من الصوديوم. تُمثل حالة الاكسدة بوضع عدد التاكسد فوق رمز الذرة او الايون:

$$Na^0 \longrightarrow Na^+ + e^-$$

نلاحظ من هذه المعادلة تغير عدد التاكسد للصوديوم من (0) وهو عدد تاكسد العنصرالحر الى (+1) وهوعدد تاكسد ايون الصوديوم، اي ان ذرة الصوديوم تأكسدت الى ايون الصوديوم وزاد عدد تاكسدها بمقدار (+1).

الاختزال (Reduction): هو عبارة عن تغير كيميائي تكتسب فيه الذرة أو مجموعة من الذرات إلكترونات يصاحبها نقصان في عدد التأكسد للعنصر، فسلوك الكلور في تفاعله مع الصوديوم في التفاعل اعلاه بأن تكتسب كل ذرة كلور الكتروناً واحداً وينقص عدد تاكسدها من الصفر الى (-1) يعتبر اختزالاً:

$$Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^{-1}$$

فالصنف المشترك في التفاعل الذي يقل فيه عدد التاكسد هو الذي قد تم اختزاله، فذرَّة الكلور التي قل عدد تأكسدها من الصفر الى (-1) قد اختزلت الى ايون كلوريد. لا يمكن أن تحدث عملية التاكسد دون حدوث عملية اختزال مرافقة لها، لان المادة التي تتاكسد تقابلها مادة تختزل. ويكون العدد الكلي للالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد مساويا لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال. ونحصل على التفاعل العام لعملية التأكسد والاختزال بعد جمع معادلتي التأكسد والاختزال كما هو مبين في المعادلة التالية بعد حذف عدد الالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد والتي تكون مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال.

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

يدعى هذا التفاعل بتفاعل تأكسد واختزال ويحصل فيه انتقال الكترونات من ذرة الى أخرى. فالذرة التي تفقد الكترونات يقال عنها تأكسدت. اما التي تكتسب الكترونات فيقال عنها اختزلت. وعليه، ففي هذا التفاعل تأكسدت ذرة الصوديوم، بينما اختزلت ذرة الكلور.

ومما ذكر اعلاه نلاحظ ان معرفة اعداد التأكسد تساعدنا بسرعة في الحكم فيما اذا كان تفاعل ما هو تفاعل تأكسد ام غير ذلك. ويمكن متابعة اعداد التاكسد للعناصر المشمولة في هذا التفاعل. لنلاحظ التفاعل التالي بين خامس كلوريد الفسفور والماء:

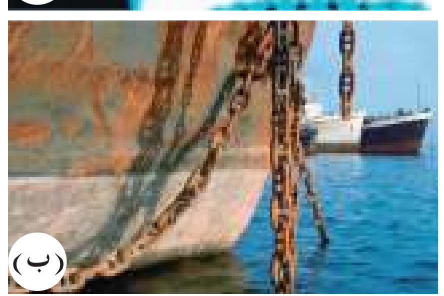
$$P^{+5}Cl_5^{-1} + 4H_2^{+1}O^{-2} \longrightarrow H_3^{+1}P^{+5}O_4^{-2} + 5H^{+1}Cl^{-1}$$

لا يُعتبر هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال وذلك لعدم حدوث تغير في اعداد التأكسد للعناصر المشمولة فيه. بينما نستطيع ان نحكم على تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز المبين في المعادلة الاتية:

$$Cu^0 + 4H^{+1}N^{+5}O_3^{-2} \longrightarrow Cu^{+2}(N^{+5}O_3^{-2})_2 + 2N^{+4}O_2^{-2} + 2H_2^{+1}O^{-2}$$



(أ)



(ب)

الشكل 4-2

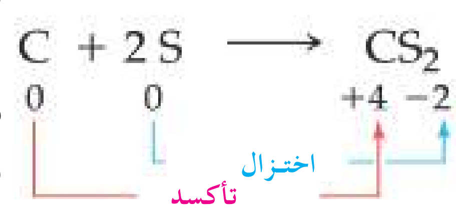
أ) احتراق الميثان تفاعل تاكسد واختزال

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + Energy$$

ب) تاكسد الحديد (صدا الحديد) تفاعل تاكسد واختزال

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)} + Energy$$

بسهولة على انه تفاعل تأكسد واختزال وذلك من ملاحظة التغير في اعداد التأكسد للنحاس والنتروجين. فذرة النحاس تغير عدد تأكسدها من (0) الى (+2) لذا فقد عانت تأكسداً بفقدانها الكترونين، بينما تغير عدد تأكسد ذرة النتروجين من (+5) الى (+4) اي انها اكتسبت الكتروناً واحداً وعانت اختزالا. يمكن توضيح تفاعل الكاربون مع الكبريت لتكوين كبريتيد الكاربون والذي فيه يتأكسد الكاربون ويختزل الكبريت حسب الشكل المجاور.



يمكن توضيح فقدان الالكترونات او اكتسابها في معادلة تفاعل التاكسد والاختزال اذا قسمناه الى نصفين: نصف تفاعل (تاكسد) و نصف تفاعل (اختزال)، فتفاعل الصوديوم مع الكلور:

$$2Na^0 + Cl_2^0 \longrightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

يمكن تقسيمه الى نصفين:

$Na^0 \longrightarrow Na^+ + e^-$ نصف تفاعل (تاكسد)

$Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ نصف تفاعل (اختزال)

وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة اولاً، وعليه يُضرب نصف تفاعل التأكسد ×2 لنحصل على:

$$2Na^0 \longrightarrow 2Na^+ + 2e^-$$

$$Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

وبجمع المعادلتين بعد حذف عدد الالكترونات المتساوية من الطرفين نحصل على التفاعل العام:

$$2Na^0 + Cl_2^0 \longrightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

فالصوديوم زاد عدد تأكسده من (صفر الى +1) فالعملية تدعى تأكسدا. والكلور قلَّ عدد تأكسده من (صفر الى −1) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.

انتبه !

يجب ملاحظة ان الالكترونات المفقودة تكتب في طرف النواتج (في الطرف الايمن من المعادلة)، بينما تكتب الالكترونات المكتسبة في طرف المتفاعلات (الطرف الايسر من المعادلة).

مثال 4-2

حدد الذرات التي تعاني تاكسدا وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.

(1) $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$

(2) $Mg + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$

الحـل:

(1) $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$

$2I^- \longrightarrow I_2^0 + 2e^-$ نصف تفاعل (تاكسد)

$Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ نصف تفاعل (اختزال)

وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة، ولانها متساوية، لذا نحصل على التفاعل العام:

$$Cl_2^0 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2^0$$

فاليود زاد عدد تأكسده من (1- الى صفر) فالعملية تدعى تأكسدا. وقلَّ عدد تأكسد الكلور من (صفر الى 1-) فالعملية تدعى اختزالا. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.

(2)

$$Mg + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$$

$$Mg^0 \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$ نصف تفاعل (تاكسد)

$$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe^0$$ نصف تفاعل (اختزال)

وعند جمـــع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة اولاً، ولانها متساوية في هذه الحالة، لذا نحصل على التفاعل العام:

$$Mg + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$$

فالمغنيسيوم زاد عدد تاكسده من (صفر الى 2+) فالعملية تدعى تاكسداً. وقلَّ عدد تاكسد الحديد من (2+ الى صفر) فالعملية تدعى اختزالا. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال.

تمرين 4-2

حدد الذرات التي تعاني تاكسداً وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.

(1) $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

(2) $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$

4-4 العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة

4-4-1 العامل المختزل Reducing Agent

يعرف العامل المختزل على أنه مادة لها القدرة على اختزال مادة أخرى. والعامل المختزل يفقد الالكترونات ويزداد عدد تاكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المختزل هي المادة التي تتأكسد. فمثلاً في تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز

$$Cu^0 + 4H\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow Cu^{+2}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$$

النحاس هو العامل المختزل والذي يتأكسد بسبب فقدان الذرة الواحدة منه الكترونين و يزداد عدد تاكسده من 0 إلى 2+ .

4-4-2 العامل المؤكسد Oxidizing Agent

يعرف العامل المؤكسد على أنه المادة التي لها القدرة على أكسدة مادة أخرى. والعامل المؤكسد يكتسب الالكترونات ويقل عدد تأكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المؤكسد هو المادة التي تم إختزالها، ففي المثال اعلاه يُعَدُّ حامض النتريك هو العامل المؤكسد لان عدد تأكسد النتروجين فيه يتغير من 5+ الى 4+ في ثنائي أوكسيد النتروجين بسبب اكتساب ذرة النتروجين الكتروناً واحداً. وعليه يمكن القول كالاتي:

العامل المؤكسد	العامل المختزل
المادة التي تُخْتَزلُ وتسبب تأكسداً لمادة اخرى	المادة التي تتأكسد وتسبب اختزالاً لمادة أخرى

مثال 4-3

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتية :

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)} \quad (1)$$

$$Cu_{(s)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2Ag_{(s)} \quad (2)$$

الحل :

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)} \quad (1)$$

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Zn : عانى تاكسداً ، لذا فهو عامل مختزل

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ Cu^{2+} : عانى اختزالاً ، لذا فهو عامل مؤكسد

$$Cu_{(s)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2Ag_{(s)} \quad (2)$$

$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ Cu : عانى تاكسداً ، لذا فهو عامل مختزل

$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ Ag^+ : عانى اختزالاً ، لذا فهو عامل مؤكسد .

تمرين 4-3

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتية :

(1) $2C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)}$

(2) $Mg_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow MgCl_{2(s)}$

(3) $Mg_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)}$

تمرين 4-4

هل يحتاج حدوث انصاف التفاعلات الاتية لعامل مؤكسد ام مختزل ولماذا ؟

(أ) $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

(ب) $Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$

(ج) $4H^+_{(aq)} + O_{2(g)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$

تمرين 4-5

اكتب معادلات نصفي التفاعل في التفاعلات الآتية :

(أ) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

(ب) $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

4-5 التاكسد والاختزال الذاتي

تفاعل يحدث فيه تفاعلات تاكسد واختزال لنفس الذرة كالتفاعل الاتي :

$$Br_2 + 2\ OH^- \longrightarrow BrO^{-1} + Br^{-1} + H_2O^{-1}$$

نصف تفاعل التاكسد $Br_2 \longrightarrow BrO^{-1}$

تاكسد Br_2 الى BrO^{-1} حيث تغير عدد تاكسده من صفر الى $+1$

نصف تفاعل اختزال $Br_2 \longrightarrow Br^{-1}$

اختزال Br_2 الى Br^{-1} حيث تغير عدد تاكسده من صفر الى -1

4-6 موازنة معادلات التاكسد والاختزال
Balancing Redox Equations

تستخدم المعادلة الكيميائية للتعبير عن التفاعل الكيميائي ولاهميتها في الحسابات الكيميائية والكيمياء الصناعية، لا بد من كتابتها موزونة لتحقيق قانوني حفظ المادة وحفظ الشحنة .

ومن اهم الطرائق التي تفيد في موازنة المعادلات هي :

1- طريقة المحاولة والخطأ (تمت دراستها سابقاً) .

2- طريقة نصف التفاعل .

3- طريقة موازنة المعادلات بوسط حامضي .

4- طريقة موازنة المعادلات بوسط قاعدي .

6-4 أ- طريقة نصف التفاعل Half- Reaction Method

يتم الموازنة بهذه الطريقة بتقسيم التفاعل الى نصفي تفاعل الاكسدة والاختزال من خلال تعيين اعداد التأكسد. نوازن كل نصف تفاعل من حيث اعداد الذرات (تحقيق قانون حفظ الكتلة) ثم موازنتها من حيث الشحنة بأضافة الالكترونات للطرف المناسب (قانون حفظ الشحنة) ثم نجمع نصفي التفاعل على شرط ان يكون عدد الالكترونات المفقودة في نصف تفاعل الاكسدة يساوي عدد الالكترونات المكتسبه في نصف تفاعل الاختزال ثم نجمع المعادلتين بعد ذلك والناتج يمثل المعادلة الاساسية للتفاعل الموزونة.

مثال 4-4

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل.

$$Al + H^{+} \longrightarrow Al^{3+} + H_2$$

الحـــل:

1- نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل نصف تفاعل تاكسد (زيادة عدد التاكسد) نصف تفاعل اختزال (نقصان عدد التاكسد).

$Al \longrightarrow Al^{3+}$ نصف تفاعل (تاكسد)

$H^{+} \longrightarrow H_2$ نصف تفاعل (اختزال)

2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصفي التفاعل (قانون حفظ الكتله)

$Al \longrightarrow Al^{3+}$ تاكسد

$2H^{+} \longrightarrow H_2$ اختزال

3- نوازن الشحنات باضافة الالكترونات (يكون مجموع الشحنات في يسار المعادلة مساوياً لعدد الشحنات في يمين المعادلة)

$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$ تاكسد

$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$ اختزال

4- نلاحظ عدد الالكترونات غير متساوي في كلاّ المعادلتين لذا نقوم بمساواة اعداد الالكترونات وذلك بضرب معادلة التاكسد بالعدد (2) اما معادلة الاختزال بالعدد(3)

$2Al \longrightarrow 2Al^{3+} + 6e^{-}$ تاكسد

$6H^{+} + 6e^{-} \longrightarrow 3H_2$ اختزال

5- تجمع المعادلتين

$2Al \longrightarrow 2Al^{3+} + \cancel{6e^{-}}$ تاكسد

$6H^{+} + \cancel{6e^{-}} \longrightarrow 3H_2$ اختزال

$2Al + 6H^{+} \longrightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$ معادلة التاكسد والاختزال

مثال 4- 5

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل $I^- + Hg^{2+} \longrightarrow I_2 + Hg_2^{2+}$

الحـــل :

1- نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل

نصف تفاعل (تاكسد) $I^- \longrightarrow I_2$

نصف تفاعل (اختزال) $Hg^{2+} \longrightarrow Hg_2^{2+}$

2- نوازن اعداد الذرات

تاكسد $2I^- \longrightarrow I_2$

اختزال $2Hg^{2+} \longrightarrow Hg_2^{2+}$

3- نوازن الشحنات باضافة الالكترونات للطرف المناسب

تاكسد $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$

اختزال $2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$

4- نلاحظ عدد الالكترونات متساوي اي عدد الالكترونات المفقودة يساوي عدد الالكترونات المفقودة لذا لا نحتاج لضرب اي من المعادلتين لذا نجمع المعادلتين

تاكسد $2I^- \longrightarrow I_2 + \cancel{2e^-}$

اختزال $2Hg^{2+} + \cancel{2e^-} \longrightarrow Hg_2^{2+}$

تاكسد واختزال $2I^- + 2Hg^{2+} \longrightarrow I_2 + Hg_2^{2+}$

تمرين 4-6

زن المعادلات التالية بطريقة نصفي التفاعل

1) $Al + Hg_2^{2+} \longrightarrow Al^{3+} + Hg$

2) $O^{2-} + Cl^{5+} \longrightarrow O_2 + Cl^-$

3) $Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$

4-6 -ب طريقة نصف التفاعل بوسط حامضي

هناك عدد من التفاعلات تحدث في المحاليل الحامضية والقاعدية وللتعرف على موازنة المعادلات في وسط حامضي سندرس المثال الاتي :

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \xrightarrow{H^+} Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

1- نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل

نصف تفاعل (تاكسد) $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

نصف تفاعل (اختزال) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$

2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصفي التفاعل (عدا H و O)

تاكسد $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

اختزال $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات ماء بعدد ذرات الاوكسجين

تاكسد $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

اختزال $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

4-نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H^+

تاكسد $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

اختزال $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

5- نوازن عدد الشحنات

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$ تاكسد

اختزال $$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

6- نساوي بين عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة

$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$ تاكسد

اختزال $$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

7- نجمع نصفي التفاعل

$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + \cancel{6e^-}$$ تاكسد

اختزال $$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + \cancel{6e^-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

تاكسد واختزال $$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

تمرين 4-7

زّن انصاف التفاعلات الآتية في وسط حامضي

1) $NO_3^- \longrightarrow HNO_2$

2) $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$

3) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$

مثال 4- 6

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل في وسط حامضي ثم حدد العوامل المؤكسدة والمختزلة.

$$C_2H_5OH + MnO_4^{1-} \longrightarrow C_2H_4O + Mn^{2+}$$

الحل:

1- نقسم التفاعل الى نصفي التفاعل

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4O$$ نصف تفاعل (تاكسد)

C_2H_5OH هو العامل المختزل

$$MnO_4^{1-} \longrightarrow Mn^{2+}$$ نصف تفاعل (اختزال)

MnO_4^{1-} هو العامل المؤكسد

2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصفي التفاعل (عدا H وO)

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4O$$ تاكسد

$$MnO_4^{1-} \longrightarrow Mn^{2+}$$ اختزال

3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات ماء بعدد ذرات الاوكسجين

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4O$$ تاكسد

$$MnO_4^{1-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$ اختزال

4-نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H^+

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4O + 2H^+$$ تاكسد

$$MnO_4^{1-} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$ اختزال

5- نوازن عدد الشحنات

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4O + 2H^+ + 2e^-$$ تاكسد

$$MnO_4^{1-} + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$ اختزال

تمرين 4-8

زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط حامضي

1) $BiO_3^- + Mn^{2+} \longrightarrow Bi^{3+} + MnO_4^{1-}$

2) $Fe + NO_3^- \longrightarrow Fe^{3+} + N_2$

3) $S^{2-} + NO_3^- \longrightarrow SO_4^{2-} + NO_2$

6- نساوي بين عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة

$5C_2H_5OH \longrightarrow 5C_2H_4O + 10H^+ + 10e^-$ تاكسد

$2MnO_4^{1-} + 16H^+ + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$ اختزال

7- نجمع المعادلتين

$5C_2H_5OH \longrightarrow 5C_2H_4O + \cancel{10}H^+ + \cancel{10e^-}$ تاكسد

$2MnO_4^{1-} + \overset{6}{\cancel{16}}H^+ + \cancel{10e^-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$ اختزال

$$5C_2H_5OH + 2MnO_4^{1-} + 6H^+ \longrightarrow 5C_2H_4O + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

معادلة التاكسد والاختزال

4-6 ج - طريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

لموازنة معادلات التاكسد والاختزال في الوسط القاعدي نضيف الخطوات التالية بعد اكمال الموازنة في الوسط الحامضي :

أ) نضيف ايونات OH^- لطرفي المعادلة النهائية بشرط أن تتساوى مع عدد ايونات الهيدروجين H^+.

ب) نجمع (ندمج) ايونات H^+ و OH^- اينما وجدت في طرفي المعادلة لتكوين جزيئات ماء.

جـ) نختصر اخيراً جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة.

مثال 4- 7

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

$$CH_3CHO + Cu^{2+} \longrightarrow CH_3COO^- + Cu_2O$$

الحــل :

1- نقسم التفاعل الى نصفي تفاعل

$CH_3CHO \longrightarrow CH_3COO^-$ تاكسد

$Cu^{2+} \longrightarrow Cu_2O$ اختزال

2- نوازن اعداد الذرات في كل من نصفي التفاعل (عدا H و O)

$CH_3CHO \longrightarrow CH_3COO^-$ تاكسد

$2Cu^{2+} \longrightarrow Cu_2O$ اختزال

3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات الماء

$CH_3CHO + H_2O \longrightarrow CH_3COO^-$ تاكسد

$2Cu^{2+} + H_2O \longrightarrow Cu_2O$ اختزال

4- نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H^+

$CH_3CHO + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + 3H^+$ تاكسد

$2Cu^{2+} + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2H^+$ اختزال

5- نوازن عدد الشحنات

$CH_3CHO + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + 3H^+ + 2e^-$ تاكسد

$2Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cu_2O + 2H^+$ اختزال



زّن انصاف التفاعلات الآتية في وسط قاعدي

1) $NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$

2) $MnO_2 \longrightarrow MnO_4^-$

3) $ClO_4^- \longrightarrow Cl_2$

6- نلاحظ ان عدد الالكترونات المفقودة في نصف تفاعل (التاكسد) يساوي عددها في نصف تفاعل (الاختزال) لذا نجمع المعادلتين

$$CH_3CHO + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$2Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cu_2O + 2H^+$$

$$CH_3CHO + 2H_2O + 2Cu^{2+} \longrightarrow CH_3COO^- + 5H^+ + Cu_2O$$

7- نضيف عدد من ايونات OH^- لطرفي المعادلة مساوي لعدد ايونات H^+

$$CH_3CHO + 2H_2O + 2Cu^{2+} + 5OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + 5H^+ + 5OH^- + Cu_2O$$

8- نجمع ايونات OH^- و H^+ لتشكيل جزيئات ماء

$$CH_3CHO + 2H_2O + 2Cu^{2+} + 5OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + 5H_2O + Cu_2O$$

9- تقوم بحذف جزيئات الماء المشتركة من طرفي المعادلة

$$CH_3CHO + 2Cu^{2+} + 5OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + 3H_2O + Cu_2O$$

مثال 4- 8

زن المعادلة الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

$$Al + NO_3^- \longrightarrow NH_3 + [Al(OH)_4]^{1-}$$

الحـــل:

1- نقسم التفاعل الى نصفي تفاعل

$Al \longrightarrow [Al(OH)_4]^{1-}$ تاكسد

$NO_3^- \longrightarrow NH_3$ اختزال

2- نوازن عدد الذرات في كل من نصفي التفاعل (عدا H و O)

$Al \longrightarrow [Al(OH)_4]^{1-}$ تاكسد

$NO_3^{1-} \longrightarrow NH_3$ اختزال

3- نوازن ذرات الاوكسجين باضافة جزيئات الماء

$Al + 4H_2O \longrightarrow [Al(OH)_4]^{1-}$ تاكسد

$NO_3^- \longrightarrow NH_3 + 3H_2O$ اختزال

4- نوازن عدد ذرات الهيدروجين باضافة ايونات الهيدروجين H^+

$Al + 4H_2O \longrightarrow [Al(OH)_4]^{1-} + 4H^+$ تاكسد

$NO_3^- + 9H^+ \longrightarrow NH_3 + 3H_2O$ اختزال

5- نوازن عدد الشحنات

$Al + 4H_2O \longrightarrow [Al(OH)_4]^{1-} + 4H^+ + 3e^-$ تاكسد

$NO_3^- + 9H^+ + 8e^- \longrightarrow NH_3 + 3H_2O$ اختزال

6- نساوي بين عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة

$8Al + 32H_2O \longrightarrow 8[Al(OH)_4]^{1-} + 32H^+ + 24e^-$ تاكسد

$3NO_3^- + 27H^+ + 24e^- \longrightarrow 3NH_3 + 9H_2O$ اختزال

تمرين 4-10

زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

1) $I_2 \longrightarrow I^- + IO_3^-$

2) $ICl \longrightarrow IO_3^- + I_2 + Cl^-$

3) $Zn + NO_3^- \longrightarrow NH_3 + [Zn(OH)_4]^{2-}$

4) $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$

5) $Cr_2O_3 + ClO^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + Cl^-$

7- نجمع المعادلتين

$$8Al + 32H_2O \longrightarrow 8[Al(OH)_4]^{1-} + 32H^+ + 24e^-$$

(مع شطب $32H_2O$ وكتابة 23 فوقها، وشطب $32H^+$ وكتابة 5 فوقها، وشطب $24e^-$)

$$3NO_3^- + 27H^+ + 24e^- \longrightarrow 3NH_3 + 9H_2O$$

$$8Al + 23H_2O + 3NO_3^- \longrightarrow 8[Al(OH)_4]^{1-} + 5H^+ + 3NH_3$$

8- نضيف OH^- لطرفي المعادلة

$$8Al+23H_2O+3NO_3^-+5OH^- \longrightarrow 8[Al(OH)_4]^{1-}+5H^++5OH^-+3NH_3$$

9- نجمع ايونات OH^- و H^+ لتشكيل جزيئات ماء

$$8Al+23H_2O+3NO_3^-+5OH^- \longrightarrow 8[Al(OH)_4]^{1-}+5H_2O+3NH_3$$

(مع شطب $23H_2O$ وكتابة 18 فوقها، وشطب $5H_2O$)

10- تحذف جزيئات الماء المشتركة في الطرفين

$$8Al+18H_2O+3NO_3^-+5OH^- \longrightarrow 8[Al(OH)_4]^{1-}+3NH_3$$

7-4 الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells

عند دراستنا لتفاعلات التأكسد والاختزال، نلاحظ أن بعضاً منها يحدث بشكل تلقائي كتفاعل شريط من المغنيسيوم مع حامض الهيدروكلوريك المخفف حيث نلاحظ حدوث تفاعل سريع يصاحبه تصاعد غاز الهيدروجين.

$$Mg_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow MgCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

بينما لا تحدث بعض هذه التفاعلات بصورة تلقائية، وعلى سبيل المثال، لا يتحلل الماء الى عناصره الاساسية المكون منها وهي الهيدروجين والاوكسجين الا بتزويده بطاقة خارجية. فما علاقة تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية وغير التلقائية بالطاقة الكهربائية؟ وما علاقة هذه التفاعلات مع الخلايا الكهروكيميائية؟

تتكون الخلية الكهروكيميائية عادة من قطبين، يسمى احدهما القطب الموجب اوالانود (**Anode**) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التأكسد والذي يكون مصدراً للالكترونات، اما القطب الثاني فهو القطب السالب ويدعى بالكاثود (**Cathode**) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من القطب الموجب من خلال سلك خارجي (دائرة خارجية). ويكون كِلا القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الاكسدة والاختزال التي تجري على سطحي القطبين.

تقسم الخلايا الكهروكيميائية الى نوعين: الخلايا الكلفانية او الفولتائية والخلايا الالكتروليتية مثل خلية التحليل الكهربائي (الطلاء الكهربائي).

8-4 الخلايا الكلفانية

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائياً، لتوليد تيار كهربائي. وتسمى مثل هذه الخلايا بالخلايا الكلفانية او الخلايا الفولتائية، وهذه الاسماء مشتقة من اسمي عالمين ايطاليين هما ليوجي كلفاني (**Luigi Galvani**) واليســـــــاندرو فولتا (**Alessandro Volata**) حيث هما أول من صمما هذه الخلايا. إن البطاريات (النضائـــــــــد) (**Battries**) هي نوع من انواع الخلايا الكلفانية.





$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

الشكل 4-3
التفاعلات التي تحدث عند غمر لوح الخارصين في محلول كبريتات النحاس.

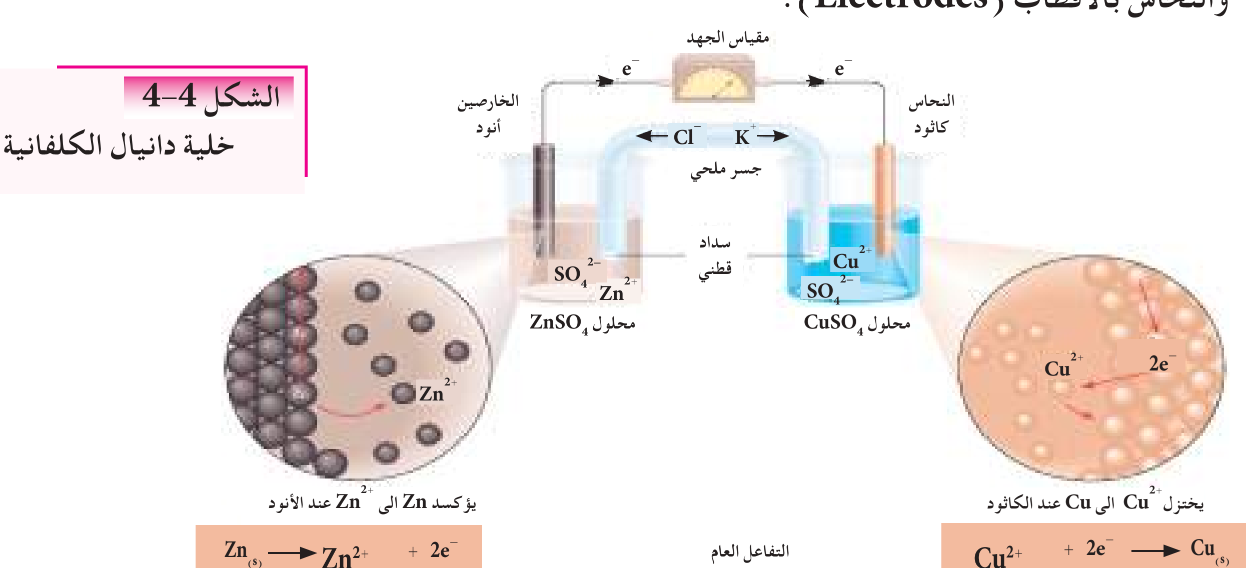
وقبل الخوض في مجال وصف ما يجري في الخلايا الكلفانية نأخذ المثال الآتي: عند غمر لوح من الخارصين **Zn** في محلول كبريتات النحاس يبدأ بالتأكل والاضمحلال ويصاحب ذلك زيادة في تركيز ايونات الخارصين، أي: حدوث تفاعل تلقائي وبنفس الوقت تبدا طبقة اسفنجية بنية اللون (عنصر النحاس) باكساء الخارصين و يترسب قسم من هذا النحاس في قعر الاناء ويبدأ اللون الازرق للمحلول بالاضمحلال نتيجة لنقصان تركيز ايونات النحاس في المحلول حتى يصبح عديم اللون [الشكل (4-3)]، كما في التفاعل الاتي:

$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}SO_{4(aq)}^{-2} \longrightarrow Zn^{+2}SO_{4(aq)}^{-2} + Cu_{(s)}$$

والملاحظة ان ايونات SO_4^{-2} لم تعانِ تغيراً في عدد تأكسدها (اي انها لم تشترك في التفاعل) لذا يمكن كتابة التفاعل أعلاه بالشكل المبسط الاتي:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

إن من أشهر وأبسط الخلايا الكلفانية هي خلية دانيال (**Danil Cell**) والموضحة مكوناتها الاساسية في الشكل (4-4). حيث يغمر لوح من الخارصين **Zn** في محلول كبريتات الخارصين $ZnSO_4$، ويغمر لوح من النحاس **Cu** في محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$. وتعمل الخلية على مبدأ تاكسد **Zn** الى Zn^{2+} واختزال Cu^{2+} الى **Cu** والذي يمكن أن يحدث آنياً في وعائين منفصلين مع انتقال للالكترونات بين القطبين من خلال سلك خارجي. يدعى لوحا الخارصين والنحاس بالاقطاب (**Electrodes**).



الشكل 4-4
خلية دانيال الكلفانية

يعرف قطب العنصر بانه ذلك العنصر المغمور في محلول أيوناته، أو في حالة تماس مع محلول يحتوي على أيونات ذلك العنصر. والترتيب الخاص كما مبين في الشكل (4-4) لاقطاب Zn و Cu في محاليل $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ يسمى بخلية دانيال.

ومن التعريف الذي سبق ذكره يسمى القطب الموجب (لوح الخارصين) بالانــود (Anode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التاكسد والذي يكون مصدرا للالكترونات. ويسمى القطب الســـــالب بالكاثود (Cathode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال الذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من قطب الانود الى قطعة النحاس (قطب النحاس) من خلال السلك الخارجي، حيث تتفاعل مع أيونات النحاس Cu^{2+} في المحلول لتنتج ذرات النحاس التي تترسب على سطح القطب السالب. في خلية دانيال تسمى تفاعلات التاكسد والاختزال بتفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وهي:

تفاعل نصف الخلية/ قطب Zn (الانود) (تأكسد) $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$

تفاعل نصف الخلية/ قطب Cu (الكاثود) (اختزال) $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \longrightarrow Cu_{(s)}$

نلاحظ ان كل ذرة خارصين Zn فقدت الكترونين (عانت تأكسدا) لتعطي ايون الخارصين Zn^{2+} كما ان ايون النحاس Cu^{2+} اكتسب الكترونين (عانى اختزالاً) لينتج ذرة النحاس Cu. ونحصل على التفاعل العام للخلية عند جمع تفاعلي نصفي الخلية وذلك بعد مساواة عدد الالكترونات المكتسبة والمفقودة (وفي هذا المثال نرى ان العدد متساوٍ) والتفاعل العام للخلية لا يحتوي على الالكترونات:

التفاعل العام $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

ويجب ملاحظة أنه لولا فصل محلولي كبريتات النحاس عن كبريتات الخارصين عن بعضهما لتفاعلت أيونات (Cu^{2+}) مع لوح الخارصين مباشرة كما سبق أن تمت الاشارة الى ذلك، وعندها لا يمكن الحصول على اي تيار كهربائي خلال السلك الخارجي. ولاكمال الدائرة الكهربائية، يجب توصيل المحلولين بوسط جرياني يمكن للايونات السالبة والموجبة ان تتحرك من خلاله من وعاء احد الاقطاب الى وعاء القطب الاخر. يسمى هذا المتطلب بالجســـــر الملحي (Salt bridge)، وهو عبارة عن انبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول الكتروليتي خامل لا يتغير كيميائيا خلال العملية يُثبت بداخل الانبوب بمادة الاكار (Ager)(ان مادة الاكار مادة صمغية يُحصل عليها من الطبيعة ولها استخدامات متعددة حيث تصبح سائلة عند تسخينها

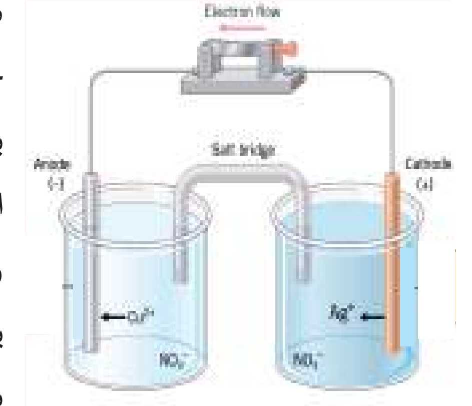
تمرين 4-11

اذا علمت ان التفاعل التالي يحدث بصورة تلقائية في الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه:

$Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

ا–اكتب تفاعلات نصفي الخلية.

ب–وضح اتجاه سريان الالكترونات عبر السلك الخارجي واتجاه حركة الايونات عبر الجسر الملحي المملوء بمحلول KNO_3.



وتتصلب في درجة حرارة الغرفة). ومن المركبات المستعملة لملء الجسر الملحي هي KCl او KNO_3 او K_2SO_4. وحالما تتم تكملة الدائرة الكهربائية يبدا التفاعل تلقائيا ويستمر التفاعل طالما لم تستهلك قطعة الخارصين بشكل تام او ينفذ تركيز ايونات النحاس، وتنتقل الالكترونات من قطب الخارصين الموجب (ذرات الخارصين) عبر السلك الموصل الخارجي نتيجة لتحول ذرات الخارصين الى ايونات موجبة Zn^{2+} وتدخل المحلول الى قطب النحاس حيث تحصل عملية اختزال لايوناته. اما ايونات الكبريتات $SO_4{}^{2-}$ التي بقيت في المحلول فتنتقل عبر الجسر الملحي الى محلول كبريتات الخارصين (نتيجة للزيادة الحاصلة في عدد الشحنات الموجبة في المحلول)، بينما تنتقل ايونات البوتاسيوم K^+ من الجسر الملحي الى كبريتات النحاس (بمعنى ابسط تنتقل الايونات السالبة باتجاه القطب الموجب الانود بينما تنتقل الايونات الموجبة باتجاه القطب السالب الكاثود). فالتوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات في الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلال حركة انتقال الايونات.

9-4 جهد الخلية الكلفانية Galvanic Cell Potential

يسري التيار الكهربائي من الانود باتجاه الكاثود بسبب الفرق بين الجهد الكهربائي للقطبين. وهذا السريان للتيار الكهربائي مشابه لسقوط الماء من الشلال بتاثير الطاقة الكامنة التي يمتلكها الماء، او سريان الغاز من منطقة ضغط عالٍ الى منطقة ضغط واطئ. يعرف جهد القطب بانه فرق الجهد الحاصل بين لوح العنصر ومحلول آيوناته ويقسم الى قسمين :

1- جهد التأكسد (Oxidation potential):

مقدار ميل المادة نحو فقدان الالكترونا ت.

2- جهد الاختزال (Reduction potential):

مقدار ميل المادة نحو اكتساب الالكترونات.



الشكل 4-5
مقياس الجهد (الفولتميتر) الذي يستخدم لقياس جهد الخلية (القوة الدافعة الكهربائية للخلية)

يسمى الجهد بين قطبي الخلية الكلفانية بجهد الخلية (Cell potential) ويرمز له بالرمز (E). ويسمى جهد الخلية بمصطلح شائع اخر القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويرمز له بالرمز (emf) وتعني القوة الدافعة الكهربائية وهي مشتقة من كلمة (Electromotive force) وبالرغم من دلالة الاسم فهو مقياس للجهد وليس للقوة. يقاس جهد الخلية بمقياس يدعى مقياس الجهد او الفولتميتر (Voltmeter) [الشكل (4-5)]. وسنرى فيما بعد أن جهد الخلية لايعتمد فقط على طبيعة الاقطاب او الايونات وانما يعتمد ايضا على تراكيز الايونات ودرجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية.

يعرف جهد الخلية بانه اكبر قيمة لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخلية الكلفانية . ويرمز لجهد الخلية بالرمز E_{cell} (**cell** تعني خلية) . لذا فجهد الخلية هو مقياس للقوة الدافعة للتفاعل الحاصل في الخلية . يعتمد جهد الخلية على جهدي قطب التأكسد (الانود) وقطب الاختزال (الكاثود) . فاذا رمزنا لجهد التأكسد بالرمز E_{ox} (**ox** من **oxidiotion** وتعني تأكسد) ، ورمزنا لجهد الاختزال بالرمز E_{red} (**red** من **reduction** وتعني اختزال) . فان جهد الخلية يساوي المجموع الجبري لجهدي التأكسد والاختزال وعلى الشكل الاتي :

$$E_{cell} = E_{ox} + E_{red} \qquad (1)$$

ولكون عملية التأكسد تحدث عند الانود فيمكن أن نرمز لجهد التأكسد بدلاً من E_{ox} بالرمز E_{anode} ، وتجري عملية الاختزال عند الكاثود لذا يمكن ان نرمز لجهد الاختزال بدلاً من E_{red} بالرمز $E_{cathode}$. لذا يمكن إعادة كتابة المعادلة (1) اعلاه على الصورة الاتية :

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode} \qquad (2)$$

عند قياس جهد الخلية عند الظروف القياسية $25^{\circ}C$ وضغط **1 atm** وعندما تكون التراكيز المولارية للايونات في محاليل القطبين تساوي (**1 mol / L** او **1 M**)، يسمى الجهد المقاس بجهد الخلية القياسي (**Standaed cell potential**) ويرمز لجهد الخلية القياسي بالرمز E°_{cell} وتسمى جهود الاقطاب تحت نفس هذه الظروف بجهود الاقطاب القياسية ويرمز لها بالرموز $E^{\circ}_{cathode}$ و E°_{anode} . وعليه يمكن اعادة كتابة المعادلة (2) للحالة القياسية على الشكل الاتي :

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode} \qquad (3)$$

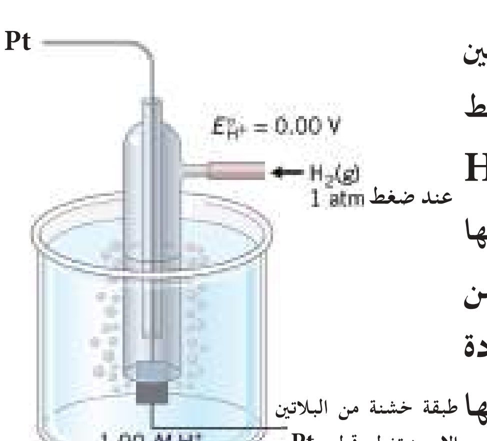
ان وحدة قياس الجهد الكهربائي هي الفولت (**Volt**) ويرمز له بالرمز (**V**) .

1-9-4 قياس جهود الاقطاب

كما لاحظنا اعلاه ان قياس جهد الخلية القياسي E°_{cell} يتطلب قياس جهود اقطاب التاكسد والاختزال تحت الظروف القياسية . والسؤال انه كيف يتم قياس جهد القطب لوحده؟ وذلك لانه لايمكن عمل خلية من قطب واحد وقياس جهدها ، لذا لابد من وجود قطب مرجع (**Reference electrode**) لقياس جهود الاقطاب الاخرى نسبة إليه . وهناك انواع مختلفة من الاقطاب يمكن استخدامها كاقطاب مرجعية لقياس جهود الاقطاب الاخرى ومن اهمها قطب الهيدروجين القياسي .

4-9-2 قطب الهيدروجين القياسي

لقد تم اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم). وتم اختيار قطب الهيدروجين لانه عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب انود او كاثود. يتكون قطب الهيدروجين القياسي من انبوبة زجاجية يمرر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات بضغط مقداره 1 atm وعند درجة حرارة $25\ ^{\circ}C$ في محلول يحتوي على ايونات H^+ مثل محلول HCl ويكون تركيزه (1 M). تحتوي الانبوبة الزجاجية في اسفلها على قطعة من البلاتين مغطاة بطبقة خشنة من البلاتين الاسود متصلة بسلك من البلاتين. ويستخدم عنصر البلاتين لصنع هذا النوع من الاقطاب لانه مادة خاملة لا تعاني تأكسداً واختزالاً تحت الظروف التي يستخدم بها ولكنها تقوم بمهمتين:



الشكل 4-6
قطب الهيدروجين القياسي

أ- توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه.

ب- توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الخارجية.

يوضح الشكل (4-6) قطب الهيدروجين القياسي. يرمز لقطب الهيدروجين القياسي بالرمز (SHE) وهذا مشتق من الاحرف الاولى للكلمات (Standard Hydrogen Electrode). ولقد تم الاتفاق في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) على افتراض ان يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفر فولت ($E^{\circ}_{H_2} = 0.0$ V).

ان التفاعل الذي يحدث على قطب الهيدروجين القياسي اذا تم استخدامه كأنود (تأكسد) هو كالآتي:

$$H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = 0.0\ V$$

اما اذا استخدم ككاثود (اختزال) فتفاعله يكون:

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.0\ V$$

4-9-3 جهود الاقطاب القياسية

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي لقياس الجهود القياسية للاقطاب الاخرى، فعندما يربط هذا القطب مع اي قطب اخر لعمل خلية، سيكون جهد الخلية القياسي مساوياً الى مجموع الجهد القياسي لقطب العنصر مضافا له جهد قطب الهيدروجين القياسي. وبما ان قيمة جهد (SHE) يساوي صفراً، فمعنى هذا ان الجهد القياسي لقطب العنصر سيساوي جهد الخلية نفسها. وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لاقطاب جميع العناصر، وتم ترتيب هذه الجهود في جدول يعرف باسم جدول جهود الاختزال القياسية. يبين الجدول (4-2) تفاعلات الاختزال لانصاف الخلايا لمختلف الاقطاب وجهود اختزالها القياسية.

الجدول 4-2 جهود الاختزال القياسية للعناصر معبراً عنها بوحدة الفولت (V) مقاسا عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وتراكيز 1 M .

التفاعل	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F^-_{(aq)}$	+2.87
$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Au_{(s)}$	+1.50
$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	+ 1.36
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+ 1.23
$Br_{2(l)} + 2e^- \longrightarrow 2Br^-_{(aq)}$	+ 1.07
$2Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Hg^{2+}_{2(aq)}$	+ 0.92
$Hg^{2+}_{2(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Hg_{(l)}$	+ 0.85
$Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag_{(s)}$	+ 0.80
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+ 0.77
$I_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2I^-_{(aq)}$	+0.53
$O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)}$	+ 0.40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$	+ 0.34
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	+ 0.13
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$	0.00
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Pb_{(s)}$	– 0.13
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Sn_{(s)}$	– 0.14
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ni_{(s)}$	– 0.25
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Co_{(s)}$	– 0.28
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cd_{(s)}$	– 0.40
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Fe_{(s)}$	– 0.44
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(s)}$	– 0.74
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$	– 0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	– 0.83
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mn_{(s)}$	– 1.18
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Al_{(s)}$	– 1.66
$Be^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Be_{(s)}$	– 1.85
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$	– 2.37
$Na^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Na_{(s)}$	– 2.71
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ca_{(s)}$	– 2.87
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ba_{(s)}$	– 2.90
$K^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow K_{(s)}$	– 2.93
$Li^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Li_{(s)}$	– 3.05

تزداد القوة كعامل مؤكسد (↑)

تزداد القوة كعامل مختزل (↓)

ولتوضيح عملية قياس الجهود القياسية للاقطاب باستخدام قطب الهيدروجين القياسي، نأخذ على سبيل المثال خلية مكونة من قطب الخارصين كأنود وقطب الهيدروجين ككاثود والموضحة في الشكل جانباً، فعند قياس جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} لهذه الخلية وحسب العلاقة :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

وجد ان قيمة E^{o}_{cell} لهذه الخلية تساوي $+0.763\ V$ وبما ان جهد (SHE) يساوي صفراً فعليه .

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$0.763\ V = E^{o}_{anode} + 0.0\ V$$

$$E^{o}_{anode} = +0.763\ V$$

وهذا يعني ان جهد التأكسد القياسي للخارصين يساوي $+0.763\ V$ ولذلك يكون جهد الاختزال القياسي له مساوياً الى $-0.763\ V$، اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الجهد القياسي لقطب الخارصين لان القطب الاخر المربوط معه هو (SHE).



قطب الخارصين (الآنود) تأكسد — قطب الهيدروجين (الكاثود) اختزال

يمكن استخدام جدول جهود الاختزال القياسية للعناصر لمقارنة قوتها عند استخدامها كعوامل مؤكسدة وعوامل مختزلة، حيث تُعد قيم جهود الاختزال القياسية مقياسا عمليا للقدرة على التاكسد والاختزال. ولابد ان نعرف النقاط التالية المهمة حول هذا الجدول عند استخدامه في الحسابات.

1- قيم الجهود القياسية للاقطاب في الجدول 4-2 تمثل جهود الاختزال القياسية لها.

2- تقل جهود الاختزال القياسية كلما اتجهنا الى اسفل الجدول وهذا يعني زيادة سهولة تأكسدها اي زيادة قوتها كعوامل مختزلة حيث يبدأ من الاعلى لاكبر جهد اختزال $+2.87\ V$ لعنصر الفلور.

$$F_{2(g)} + 2e^{-} \longrightarrow 2F^{-}_{(aq)} \qquad E^{o}_{cathode} = +2.87\ V$$

الى الاسفل لاوطأ جهد اختزال $-3.04\ V$ لعنصر الليثيوم.

$$Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Li_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = -3.04\ V$$

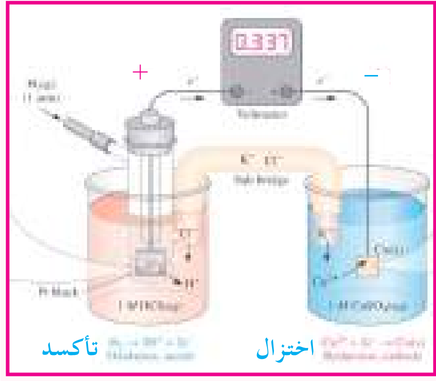
لذا يُعد Li^{+} هو العامل المؤكسد الاضعف لكونه المادة الاصعب في الاختزال. وبالمقابل يكون عنصر F هو العامل المختزل الاضعف لكونه المادة الاصعب في التأكسد.

3- الجهد القياسي لاي خلية يشكل احد اقطابها قطب الهيدروجين القياسي (SHE) يساوي الجهد القياسي لقطب العنصر القياسي المربوط مع قطب الهيدروجين القياسي في الخلية كما موضح في المثال اعلاه.

4- ان ميل تفاعل نصف الخلية الذي يحدث عند الانود (تأكسد) في قطب معين (قيمة جهد التأكسد القياسي E^{o}_{anode}) هو عكس ميل تفاعل نصف

تمرين 4-12

للخلية الموضحة في الشكل ادناه المكونة من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود. احسب الجهد القياسي لقطب النحاس، اذا علمت ان جهد الخلية القياسي الذي تمت قراءته في مقياس الجهد يساوي $+0.337\ V$.



قطب النحاس (الكاثود) قطب الهيدروجين (الآنود)

ج : $+0.337\ V$

الخلية الذي يحدث عند الكاثود (اختزال) (قيمة جهد الاختزال القياسي $E^{o}_{cathode}$) للقطب نفسه. فعلى سبيل المثال جهد القطب لتفاعل الاختزال لنصف الخلية في قطب الليثيوم يساوي $-3.04\ V$، فان جهد القطب لتفاعل التأكسد لنصف الخلية في هذا القطب يساوي $+3.04\ V$.

$$Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Li_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = -3.04\ V$$

$$Li_{(s)} \longrightarrow Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \qquad E^{o}_{anode} = +3.04\ V$$

4-9-4 حساب جهد الخلية القياسي

عند حساب جهد الخلية القياسي يجب مراعاة النقاط الاتية:

1- يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي. بينما يتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي.

2- يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة عند قطب الانود (عملية التأكسد) مساوياً لعدد الالكترونات المكتسبة عند قطب الكاثود (عملية الاختزال). وفي حال انها غير متساوية فيجب اخذ المضاعف المشترك الأصغر لاعداد الالكترونات حتى يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية والحصول على التفاعل العام للخلية الخالي من الالكترونات.

3- في حال كون عدد الالكترونات المفقودة في عمليه التأكسد غير مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال واخذ المضاعف المشترك الأصغر. وعند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين، فان قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لا تتغير، وذلك لان الجهد من الخواص المركزة التي لا يعتمد على كمية المادة المشتركة في التفاعل وإنما يعتمد على التركيز المولاري لايونات محلول القطب. فعلى سبيل المثال:

$$I_{2(s)} + 2e^{-} \longrightarrow 2I^{-}_{(aq)} \qquad E^{o}_{I_2/I^-} = 0.53\ V$$

$$2I_{2(s)} + 4e^{-} \longrightarrow 4I^{-}_{(aq)} \qquad E^{o}_{I_2/I^-} = 0.53\ V$$

4- تفاعلات نصفي الخلية هي تفاعلات انعكاسية، حيث يمكن لاي قطب ان يعمل كأنود او ككاثود، اعتماداً على الظروف التي يستعمل فيها.

5- لاستخراج قيمة جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وتكتب امامها قيم جهودها القياسية ثم تستخدم العلاقة الاتية لحساب E^{o}_{cell}:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

اما اذا اعطيت جهود الاختزال القياسية وتم اخذها من الجدول مباشرةً فيمكن استخدامها كما هي واستخدام العلاقة الاتية:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

انتبه !

الخواص المركزة هي تلك الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة. راجع التعريف في الفصل الاول ص12 .

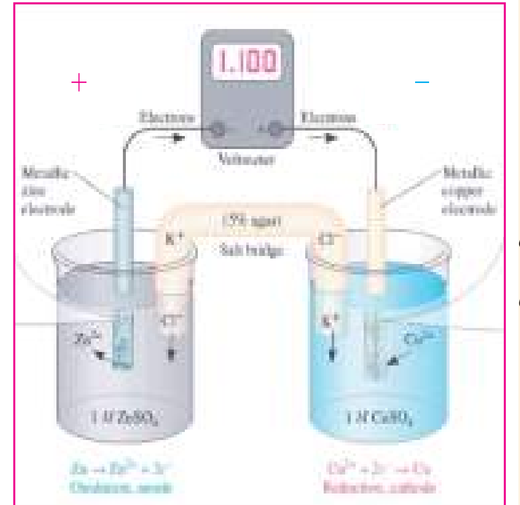
اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الفرق بين جهدي الاختزال لقطبي الخلية.

6- اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة ($E^{o}_{cell} = +$) تكون تفاعلات اقطابها تلقائية. اما اذا كانت قيمة E^{o}_{cell} سالبة ($E^{o}_{cell} = -$) فتكون تفاعلات الاقطاب فيها غير تلقائية.

مثال 4-9

اكتب تفاعلات نصفي خلية دانيال الموضحة في الشكل المجاور وتفاعلها العام، واحسب جهد الخلية القياسي. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$ و $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$.

(معلومة: نستخدم الرمز $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu}$ لتبيان ان الجهد القياسي هو جهد اختزال).



الحل:

عند النظر الى قيم جهود الاختزال القياسية يجب ان نختار قطب النحاس ككاثود لانه يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي وقطب الخارصين انوداً لانه يمتلك اقل جهد اختزال قياسي {النقطة (1)}.

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^{o}_{anode} = +0.76\ V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = +0.34\ V$$

لاحظ هنا اننا عكسنا اشارة جهد الاختزال القياسي للخارصين لاننا استعملناه كأنود {النقطة (4)}. نحصل على التفاعل العام للخلية من حاصل جمع تفاعلات نصفي الخلية اذا كان عدد الالكترونات المفقودة يساوي عدد الالكترونات المكتسبة كما هو في تفاعلات هذه الخلية.

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$E^{o}_{cell} = (+0.76\ V) + (+0.34\ V) = 1.10\ V$$

ملاحظة: ويمكن حساب جهد خلية دانيال القياسي باستخدام العلاقة:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

على شرط ان ناخذ قيم جهود الاختزال القياسية من الجدول مباشرةً بدون تغيير وعلى الشكل الآتي:

$$E^{o}_{cell} = 0.34\ V - (-0.76\ V) = 1.10\ V$$

تمرين 4-13

احسب جهد الخلية القياسي لخلية تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1 M من نترات الكادميوم وقطب الكروم Cr المغمور في 1 M نترات الكروم. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$E^{o}_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40\ V$

$E^{o}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74\ V$.

ج: $+0.34\ V$

4-9-5 انواع الاقطاب Types of Electrodes

كما هو معلوم تتكون اي خلية كلفانية من قطبين هما الانود والكاثود. وعند تصميم اي خلية لابد ان نعرف فكرة عن الاقطاب المستخدمة في تصنيع هذا

النوع من الخلايا ، وسنتطرق هنا الى الانواع الشائعة من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلايا الكلفانية .

1 – قطب الفلز / ايون الفلز

يتكون هذا النوع من الاقطاب من غمر لوح من الفلز في محلول ايونات ذلك الفلز ، مثال ذلك قطب الخارصين (Zn / Zn^{2+}) الذي يتكون من غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين ، ويكون تفاعل القطب على الصور التالية ، عند استخدامه كأنود او ككاثود :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$$ اختزال (الكاثود)

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$ تأكسد (الانود)

2 – القطب الغازي

ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز . ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم عادة سلك من البلاتين كعنصر خامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي . وعلى سبيل المثال ، ضخ غاز الهيدروجين بضغط **1 atm** في محلول يحتوي على ايونات الهيدروجين كمحلول **HCl** . وتفاعل الانود لقطب الهيدروجين الذين يحدث عند سطح قطعة البلاتين يكون على الصورة الاتية :

$$H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$ تأكسد (الانود)

او ضخ غاز الكلور في محلول يحتوي على ايونات الكلور كمحلول **HCl** او **NaCl** . ويكون تفاعل الكاثود لقطب الكلور الذي يحدث على سطح قطعة البلاتين على الشكل الاتي :

$$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)}$$ اختزال (الكاثود)

3– أقطاب التأكسد والاختزال

تتكون عادة من غمر سلك من البلاتين اوعمود من الكرافيت في محلول يحتوي على ايونات عنصر له حالتي تأكسد مختلفتين . وعلى سبيل المثال ، غمر سلك من البلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} (او في محلول يحتوي على ايونات Sn^{2+} و Sn^{4+}) . حيث يمكن كتابة تفاعلات التأكسد عندما يكون هذا القطب انوداً على الصورة الاتية :

$$Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$$

4-9-6 التعبير عن الخلية الكلفانية كتابةً

تستخدم في احيان كثيرة طريقة الترميز للتعبير عن الخلية الكلفانيةكتابة ولذلك يجب ان نتعلم اولاً طريقة التعبير عن الاقطاب كتابةً ومن ثم استعمال ذلك للتعبير عن الخلية . للتعبيرعن قطب فلز / ايون الفلز ، ولناخذ مثلاً قطب الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين في تفاعل الاختزال الذي يعبر عنه كالآتي :

تمرين 4-14

هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات التالية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي، اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{o}_{Co^{2+}/Co} = -0.28\ V$$

$$E^{o}_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25\ V$$

$$E^{o}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44\ V$$

$$E^{o}_{Au^{3+}/Au} = +1.50\ V$$

$$Ni_{(s)} + Co^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Co_{(s)}$$

$$3Fe_{(s)} + 2Au^{3+}_{(aq)} \longrightarrow 3Fe^{2+}_{(aq)} + 2Au_{(s)}$$

ج : غير تلقائي ; تلقائي .

تفاعل اختزال (الكاثود) $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$

يعبر عنه كما يظهر في معادلة نصف الخلية حيث يوضع رمز ايون الفلز اولاً وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري ثم يُرسم خط عمودي ثم يُكتب رمز الفلز وعلى الصورة الاتية :

$$Zn^{2+} (1\ M) | \ Zn$$

او تفاعل تأكسد :

تفاعل تأكسد (الانود) $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

في هذه الحالة يكتب رمز الفلز اولاً ثم يرسم خط عمودي ثم يكتب رمز ايون الفلز وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري وذلك كما يظهر التسلسل في معادلة نصف الخلية :

$$Zn | Zn^{2+} (1M)$$

يمثل الخط العمودي حد الطور ، فنلاحظ ان الخارصين في الطور الصلب (s) وايونات الخارصين في محلولها المائي (aq) طور سائل وعليه يُرسم خطاً عمودياً لتبيان الحد الفاصل بين الطورين. ويجب وضع تركيز المحلول بعد رمز الايون، حيث يمثل (1 M) التركيز القياسي واحد مولاري.

اما التعبير عن القطب الغازي كتابة فيمكن توضيحه في التعبير عن قطب الهيدروجين كتابةً. فمثلاً في تفاعل التأكسد :

تفاعل تأكسد (الانود) $H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$

يعبر عن القطب بوضع مكونات تفاعل نصف الخلية كما يظهر تسلسلها في معادلة القطب، يوضع رمز غاز الهيدروجين اولاً وبجانبه يكتب بين قوسين قيمة ضغط الغاز (هكذا الحال بالنسبة للغازات) ثم يكتب رمز ايون الغاز وبجانبه يوضع تركيزه المولاري.

$$Pt | H_2 (1\ atm) | H^+ (1\ M)$$

ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم معه سلك من البلاتين لهذا الغرض حيث يكتب في اول التعبير اذا استخدم انوداً وفي اخره اذا استعمل كاثوداً. اما في اقطاب التأكسد والاختزال فيعبر عن القطب كتابة على الصورة التالية لقطب يحتوي محلوله على ايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} لتفاعل التأكسد كالاتي :

تفاعل تأكسد (الانود) $Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$

$$Pt | Fe^{2+} (1\ M) ; Fe^{3+} (1\ M)$$

وهذا النوع من المحاليل غير موصل للتيار الكهربائي شأنه شأن الغازات لذا يجب غمر سلك من البلاتين في داخله وكتابة رمز البلاتين Pt عند التعبير عن القطب كتابة، كما في التعبير عن القطب الغازي. ويلاحظ هنا وضع (;) بين رمزي الآيونين لكونهما موجودين في نفس المحلول.

طالما اننا تعلمنا التعبير عن الاقطاب كتابة، يمكننا الان بسهولة التعبير عن الخلية كتابة وذلك بدمج قطبي الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال). وللتعبير عن الخلية كتابةً يكتب تفاعل التأكسد عند قطب الانود على اليسار، اما تفاعل الاختزال عند قطب الكاثود فيكتب على اليمين ويفصل بينهما عادة خطان عموديان متوازيان يمثلان الجسر الملحي في الخلية.

وعلى سبيل المثال، للتعبير عن خلية دانيال ذات التفاعل العام:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

يعبر عن هذه الخلية كتابة على الصورة الاتية:

تفاعل الاختزال عند الكاثود || تفاعل التأكسد عند الانود

$$Zn \mid Zn^{2+}\ (1\ M) \parallel Cu^{2+}\ (1\ M) \mid Cu$$

يمثل الخطان العموديان في الوسط الجسر الملحي في الخلية.

مثال 4-10

عبر عن الخلية الموضح شكلها في الرسم المجاور كتابةً ثم اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام.

الحـــل:

تفاعل التأكسد عند الانود: $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

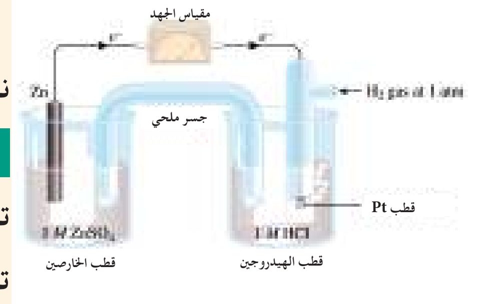
تفاعل الاختزال عند الكاثود: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$

والتفاعل العام للخلية الناتج من حاصل جمع تفاعلي نصف الخلية يكون كالاتي:

$$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

ويعبر عن هذه الخلية كتابةً على الصورة الاتية:

$$Zn \mid Zn^{2+}\ (1\ M) \parallel H^+\ (1\ M) \mid H_2\ (1\ atm) \mid Pt$$



4-9-7 العلاقة بين جهد الخلية E°_{cell} وطاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وثابت الاتزان K_{eq}

كما عرفنا ان الخلايا الكلفانية تحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية لانجاز شغل. ان الطاقة الكهربائية {بوحدة الجول (J)} التي تنتجها الخلية تساوي جهد الخلية E°_{cell} بوحدة الفولت (V) مضروبا في الشحنة الكهربائية الكلية بوحدة الكولوم (C) (Columb) المارة خلال الخلية.

الطاقة الكهربائية (J) = جهد الخلية (V) × الشحنة الكلية (C)

لذا فوحدة الجول تساوي حاصل ضرب وحدة الفولت (V) في وحدة الشحنة بالكولوم (C)، اي ان:

$$1\ J = 1V \times 1C$$

تمرين 4-15

التفاعل العام لخلية كلفانية هو الآتي:

$$Cl_{2(g)} + 2Ag_{(s)} \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} + 2Ag^+_{(aq)}$$

عبر عن الخلية كتابةً عند الظروف القياسية ثم بين تفاعلي التأكسد والاختزال.

ج: $Ag \mid Ag^+\ (1\ M) \parallel Cl^-\ (1\ M) \mid Cl_2\ (1\ atm) \mid Pt$

تمرين 4-16

هل بامكان محلول HCl اذابة فلز الفضة الموجود في محلول يحتوي على ايون الفضة Ag^+ بتركيز (1M) للخلية التالية، علما ان جهد الاختزال القياسي للفضة $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$.

(معلومة: يقصد بذوبان الفلز في المحلول هي حدوث التفاعل بشكل تلقائي).

ج: لا يذيب الفلز.

انتبه !

ان حاصل ضرب وحدة الكولوم (C) في وحدة الفولت (V) تساوي وحدة الجول (J).

والشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي حاصل ضرب عدد مولات الالكترونات (n) في الشحنة الكلية لمول واحد من الالكترونات التي تسمى بالفاراداي (Faraday) ويرمز لها بالرمز (F). اي ان الشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي ($n \times F$). وكما هو معروف ان المول الواحد يحتوي على عدد افوكادرو (N_A) من الالكترونات، لذا فالفاراداي (F) يساوي حاصل ضرب شحنة الالكترون في عدد افوكادرو.

F = شحنة الالكترون (e^-) × عدد افوكادرو (N_A)

وبالتعويض عن قيمة عدد افوكادرو $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ وقيمة شحنة الالكترون $e^- = 1.6 \times 10^{-19}\ C$ نحصل على :

$$F = 6.023 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19}(C) = 96478\ C / mol.e^-$$

تقرب هذه القيمة الى $96500\ C / mol.e^-$ في الحسابات الكيميائية.

لذا فالطاقة الكهربائية تساوي :

الطاقة الكهربائية (J) = الشحنة الكلية (nF) × جهد الخلية (E^o_{cell})

$= nFE^o_{cell}$

ان الطاقة الكهربائية الناتجة من الخلايا الكلفانية (nFE^o_{cell}) تساوي عكس اشارة طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^o G$ وعليه:

$$\Delta^o G = -\ nFE^o_{cell} \qquad (1)$$

وكما هو معروف انه عندما تكون قيمة الطاقة الحرة سالبة فإن ذلك يعني ان التفاعل تلقائي. وفي العلاقة (1) في اعلاه ولكي تصبح قيمة $\Delta^o G$ سالبة لابد ان تكون اشارة E^o_{cell} موجبة. وعليه كلما كانت قيمة E^o_{cell} للخلية موجبة اكثر كلما زادت تلقائية التفاعلات التي تجري عند اقطابها. نلاحظ ايضاً من العلاقة (1) انها لا تحتوي على تراكيز او ضغوط للاصناف التي تشترك في تفاعلات الخلية وكذلك انها لا تحتوي على درجة حرارة لذا فمن الممكن كتابتها بدلالة جهد الخلية القياسي E^o_{cell} وطاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^o G$ وعلى الصورة الاتية:

$$\Delta^o G = -\ nFE^o_{cell} \qquad (2)$$

لقد تعرفنا سابقاً على العلاقة بين طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^o G$ وثابت الاتزان K_{eq} في فصل الاتزان الكيميائي والتي هي :

$$\Delta^o G = -\ RT \ln K_{eq} \qquad (3)$$

وعند التعويض عن قيمة $\Delta^{\circ}G$ من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على :

$$-RT\ln K_{eq} = -nFE^{\circ}_{cell} \quad (4)$$

وباعادة ترتيب المعادلة (4) نجد ان :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{RT}{nF}\ln K_{eq} \quad (5)$$

يمكن تبسيط المعادلة (5) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة $25^{\circ}C$ (298 K) وقيمة $R = 8.314 J/K.mole$ وقيمة $F = 96500 C/mol.e^-$ لنحصل على :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{8.314\,(J/K.mol) \times 298\,(K)}{n \times 96500\,(C/mol.e^-)}\ln K_{eq}$$

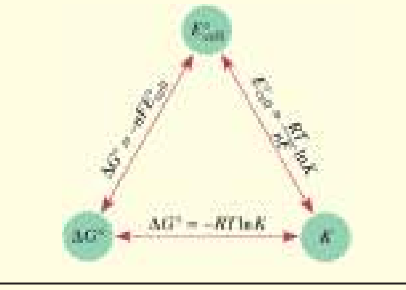
$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026\,(V)}{n}\ln K_{eq}$$

انتبه !

هذه العلاقة تستخدم فقط عندما تكون التفاعلات عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ (298 K) .

حيث ان **n** عدد مولات من الالكترونات التي تشترك في تفاعل التأكسد والاختزال والتي يتم حذفها عند جمع تفاعلي نصفي الخلية لايجاد التفاعل العام . تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ (298 K) . يوضح الجدول (4 – 3) العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ وجهد الخلية القياسي E°_{cell} وثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل العام للخلية .

الجدول 4–3 العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ وجهد الخلية القياسي E°_{cell} وثابت الاتزان K_{eq}



$\Delta^{\circ}G$	K_{eq}	E°_{cell}	التفاعل تحت الظروف القياسية
سالبة	$K_{eq} > 1$	موجبة	يفضل تكوين النواتج
صفر	$K_{eq} = 1$	صفر	النواتج والمتفاعلات متساوية بالافضلية
موجبة	$K_{eq} < 1$	سالبة	يفضل تكوين المتفاعلات

مثال 4 – 11

خلية كلفانية قياسية تفاعلها العام كالاتي :

$$2Ag^+_{(aq)} + Pb_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$$

احسب قيمة $\Delta^{\circ}G$ وثابت الاتزان K_{eq} عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} = -0.13\ V$ و $E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$.

الحـل :

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تاكسد) والكاثود (اختزال)

$$Pb_{(s)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} = +0.13\ V$$

$$2Ag^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Ag \qquad E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$$

وبالجمع نحصل على التفاعل العام للخلية

$$2Ag^+_{(aq)} + Pb_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell}.

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$E^{o}_{cell} = (+0.13\ V) + (+0.80\ V) = +0.93\ V$$

تحسب قيمة الطاقة الحرة القياسية ΔG^{o} من خلال علاقتها مع جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell}

$$\Delta^{o}G = -nFE^{o}_{cell} = -2 \times 96500\ (C/mol.e^{-}) \times 0.93\ (V)$$

$$= -179490\ J/mol$$

ولحساب ثابت الاتزان K_{eq} تستخدم العلاقة الاتية :

$$E^{o}_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

ولكون التفاعل يحدث عند درجة حرارة $25^{o}C$ (298 K) وقيمة $n=2$ لان عدد الالكترونات المحذوفة من طرفي تفاعلات نصفي الخلية تساوي 2 تكون العلاقة كالاتي :

$$+0.93\ V = \frac{0.026\ (V)}{2} \ln K_{eq}$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة K_{eq}

$$K_{eq} = 2.5 \times 10^{31}$$

تمرين 4-17

احسب التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لتفاعل الخلية القياسي الاتية عند درجة حرارة $25^{o}C$.

$$3Hg_{2\,(aq)}^{2+} + 2Cr_{(s)} \longrightarrow 6Hg_{(l)} + 2Cr^{3+}_{(aq)}$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{o}_{Hg_2^{2+}/Hg} = +0.85\ V$$

و $E^{o}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74 V$.

ج : $-920610\ J/mol$

4-9-8 اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست)

لقد ركزنا حتى الان على تفاعلات التاكسد والاختزال التي فيها المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعلات الاقطاب في حالتها القياسية، وهي ان تركيزها المولاري يساوي الواحد الصحيح (1 M). ولكننا نحتاج ايضاً في احيان كثيرة الى التعامل مع تراكيز تختلف عن (1 M). لذا من الضروري ايجاد علاقة تربط جهد الخلية غير القياسي E_{cell} مع تراكيز مكونات الخلية.

لقد تعرفنا في الثرموداينمك على العلاقة التي تربط الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{o}G$ مع الطاقة الحرة غير القياسية $\Delta^{o}G$، فللتفاعل العام الاتي :

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

ترتبط الطاقة الحرة ΔG مع الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{o}G$ لهذا التفاعل العام بالعلاقة الاتية :

$$\Delta G = \Delta^{o}G + RT \ln \frac{[G]^{g}[H]^{h}}{[A]^{a}[B]^{b}} \qquad (1)$$

حيث $\Delta^{o}G$ الطاقة الحرة القياسية و R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة ($R = 8.314\ J/K.mol$) و T درجة الحرارة بوحدة الكلفن (K)، و ΔG هي الطاقة الحرة غير القياسية.

وحاصل القسمة $\frac{[G]^{g}[H]^{h}}{[A]^{a}[B]^{b}}$ يرمز له بالرمز (Q) (Q من Quotient وتعني حاصل القسمة).

تمرين 4 - 18

لتفاعل الخلية القياسي التالي عند درجة حرارة $25^{o}C$.

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2I^{-}_{(aq)} \longrightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + I_{2(s)}$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$E^{o}_{I_2/I^-} = +0.53\ V$ و

$E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77\ V$، احسب :

أ- جهد الخلية القياسي.

ب- طاقة كبس الحرة القياسية.

ج- ثابت الاتزان.

ج : أ- $+0.24\ V$

ب- $-46320\ J/mol$

ج- 1×10^{8}

لذا يمكن كتابة المعادلة (1) على الصورة الاتية :

$$\Delta G = \Delta^{o}G + RT \ln Q \qquad (2)$$

ومن العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وغير القياسية مع جهد الخلية :

$$\Delta G = -nFE_{cell} \qquad (3)$$

$$\Delta^{o}G = -nFE^{o}_{cell} \qquad (4)$$

وبتعويض قيم ΔG و $\Delta^{o}G$ من المعادلة (3) و (4) في المعادلة (2) نحصل على :

$$-nFE_{cell} = -nFE^{o}_{cell} + RT \ln Q \qquad (5)$$

وبقسمة المعادلة (5) على $-nF$ نحصل على :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (6)$$

تسمى المعادلة (6) بمعادلة نيرنست (**Nernest equation**) وهي التي تربط جهد الخلية E_{cell} مع جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} من خلال حاصل القسمة Q. وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة بحالتها القياسية اي (1 M) تصبح قيمة Q مساوية الى الواحد الصحيح وقيمة $\ln Q$ تساوي صفراً، فيصبح الحد الثاني من المعادلة (6) صفرا اي تكون $E_{cell} = E^{o}_{cell}$.

يمكن تبسيط المعادلة (6) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة $25^{o}C$ (298 K) وقيمة $R = 8.314\ J/K\ .\ mol$ وقيمة $F = 96500\ C/\ mol.e^{-}$ لنحصل على :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.026\ V}{n} \ln Q \qquad (7)$$

تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة $25^{o}C$ (298 K).

تمكننا معادلة نيرنست من حساب E_{cell} كدالة لتراكيز المواد المتفاعلة والناتجة في تفاعل الخلية. وعلى سبيل المثال خلية دانيال ذات التفاعل العام :

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

يمكن كتابة معادلة نيرنست لهذه الخلية التي جهدها القياسي يساوي 1.10 V عند درجة حرارة $25^{o}C$ على الشكل الاتي :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.026\ V}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

يجب العلم ان تراكيز المواد الصلبة والسائلة في التفاعل العام للخلية يساوي الواحد الصحيح اي $[Cu] = 1$ و $[Zn] = 1$ لذا لا تظهر في حاصل القسمة.

مثال 4 – 12

احسب جهد الخلية E_{cell} عند درجة الحرارة $25^{\circ}C$ للخلية التي تفاعلها العام:

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

اذا علمت ان تراكيز الايونات $[Cu^{2+}] = 0.01\ M$ و $[Ag^{+}] = 0.01\ M$.

وجهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$

$E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$

الحـل:

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال)

$$Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = -\ 0.34\ V$$

$$2Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag_{(s)} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +\ 0.80\ V$$

التفاعل العام للخلية.

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E°_{cell}.

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (-\ 0.34\ V) + (+0.80\ V) = 0.46\ V$$

وباستخدام معادلة نيرنست نحسب E_{cell}

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026\ V}{n} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

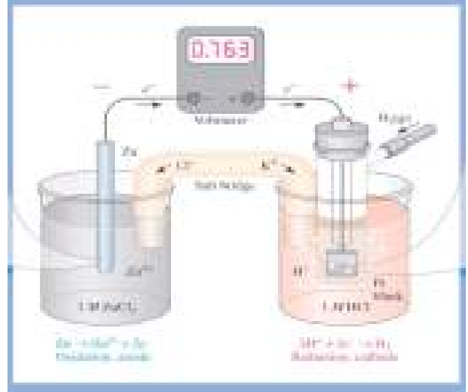
$$E_{cell} = 0.46\ V - \frac{0.026\ V}{2} \ln \frac{[0.01]}{[0.01]^{2}}$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة E_{cell}

$$E_{cell} = 0.40\ V$$

تمرين 4 – 19

باستخدام الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه في تجربة وجد ان E_{cell} للخلية تساوي $0.73\ V$ عند $25^{\circ}C$. افترض ان $[Zn^{2+}] = 0.1\ M$ وضغط غاز الهيدروجين $1\ atm$. احسب التركيز المولاري لايونات H^{+}. اذا علمت ان $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$.



تأكسد (انود) اختزال (كاثود)

ج : $0.1\ mol/L$

تمرين 4 – 20

احسب E°_{cell} و E_{cell} و ΔG للخلية الآتية:

$$Mg\,|\,Mg^{2+}(0.05\ M)\,||\,Sn^{2+}(0.04\ M)\,|\,Sn$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14\ V$

$E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37\ V$.

ج : $+2.23\ V\ ;\ +2.227\ V$

$-429811\ J/mol\ ;$

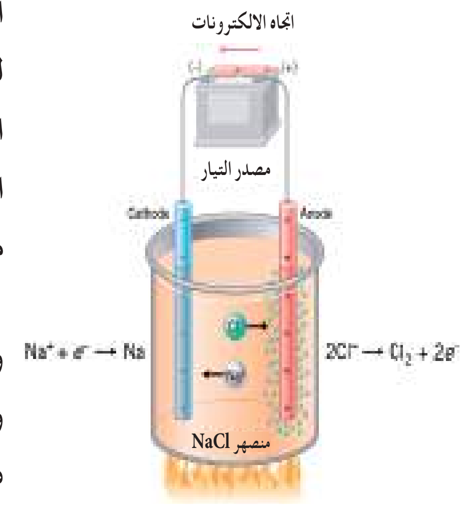
4 - 10 الخلايا الالكتروليتية Electrolyte Cells

وهي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي، وفي هذه الخلايا تتحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية. تجري تفاعلات الخلايا الالكتروليتية بشكل غير تلقائي، اي ان قيمة الطاقة الحرة لها تكون موجبة ($\Delta G = +$). ان للخلايا الالكتروليتية تطبيقات مهمة في الصناعة. فعلى سبيل المثال، تستخدم خلايا التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات وكذلك في عملية الطلاء الكهربائي. وسنتطرق في هذا الموضوع الى بعض الخلايا الالكتروليتية:

4-10-1 خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

يعرف التحليل الكهربائي بانه العملية التي يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل الخلية الالكتروليتية غير التلقائي يحدث. ان منصهركلوريد الصوديوم يحتوي على ايونات الصوديوم Na^+ وايونات الكلوريد Cl^- حرة الانتقال. يوضح الشكل (4 - 7) الخلية الكهربائية لتحليل منصهر كلوريد الصوديوم التي تكون فيها الاقطاب مثل الكاربون او البلاتين مغمورة في منصهر كلوريد الصوديوم. وعند عملية التحليل الكهربائي فان الاختزال يحدث على الكاثود حيث تختزل ايونات Na^+ فقط مكونة فلز الصوديوم Na ويُمَثل تفاعل نصف الخلية عند الكاثود كالاتي:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$



الشكل 4-7
خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

وعند الانود تحدث عملية التاكسد، حيث تتاكسد ايونات الكلوريد Cl^- فقط وعندها يتحرر الكترون الى الانود عند تكون ذرة الكلور المتعادلة، وبعدئذ تتحد ذرتان من الكلور وتتحرر على شكل غاز الكلور Cl_2. يمكن كتابة نصف تفاعل الخلية الذي يجري عند الانود كالاتي:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

ولموازنة الالكترونات يجب ان نضرب نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) ×2، وتحذف الالكترونات من طرفي معادلات نصفي الخلية، ثم يجمع تفاعلي نصف الخلية للحصول على التفاعل العام كالاتي:

نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$

نصف تفاعل التأكسد (الانود) $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

التفاعل العام للخلية $2Na^+ + 2Cl^- \longrightarrow 2Na + Cl_2$

ويجب ابقاء الصوديوم مفصولاً عن غاز الكلور حتى لا يتفاعلا بشكلاً تلقائي لتكوين NaCl مرة ثانية.

4 - 10 - 2 خلايا الطلاء الكهربائي

عملية الطلاء الكهربائي طريقة يستخدم بها التحليل الكهربائي لطلاء فلز معين بطبقة رقيقة من فلز اخر او من نفس الفلز، وللطلاء اهمية كبرى صناعية تتمثل بحماية المعادن من الصدأ او التآكل أو الزخرفة كما هو الحال بطلاء معادن بالذهب أو الفضة.

تتركب خلية الطلاء من قطب الانود ويتكون من الفلز النقي المراد الطلاء به مثل الفضة النقية او الذهب النقي. اما الكاثود فيتكون من السطح المراد طلاؤه مثل ملعقة الطعام او ما شابهها.



الشكل 4-8
خلية الطلاء الكهربائي

يكون محلول الخلية حاوياً على احد املاح الفلز النقي المراد الطلاء به كنترات الفضة $(AgNO_3)$ او نترات الذهب $[Au(NO_3)_3]$ عندما يشكل الفضة او الذهب الانود. يبين الشكل (4 – 8) خلية طلاء تستخدم بها الفضة لطلاء شوكة الطعام. ان الشروط والمواصفات الواجب توفرها بالتغطية الفلزية المطبقة على السطوح باستخدام الطرق الكهروكيميائية هي :

اولاً : التصاق طبقة الطلاء

لكي تكون طبقة الطلاء ملتصقة ومتماسكة مع سطح الفلز المراد تغطيته يجب ان يكون سطح الفلز متحرراً من اي طبقة فاصلة او عازلة كالشحوم ونواتج التأكل ويمكن اجراء ذلك بعدة طرق اهمها :

1. التنظيف الكيميائي: عملية تخليل لهذه السطوح عن طريق معالجتها بالاحماض المعدنية الساخنة ويسبق هذه العملية ازالة الشحوم ان وجدت بواسطة مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكاربون CCl_4 وثنائي كلوريد الايثان $C_2H_4Cl_2$

2. التنظيف الميكانيكي: يتم معالجة السطح بمجموعة متدرجة من اوراق الصنفرة لغرض تنظيفه بشكل كامل الا ان هذه الطريقة تمتاز ببعض العيوب هي :

أ- تؤدي الى حدوث تشوهات في سطح الفلز.

ب- قد تتداخل بعض حبيبات اوراق الصنفرة مع جسم الفلز وهذه المناطق لا تتماسك مع طبقة الطلاء وبالتالي تؤدي الى نتيجة عكسية.

ثانياً: تماسك طبقة الطلاء

طبقة الطلاء الجيدة هي التي تكون متماسكة مع بعضها البعض وتعتمد على تماسك حبيبات الطلاء التي بدورها تعتمد على :

1. تركيز الالكتروليت: يعتبر الوسط الذي يوفر الايونات الناقلة للفلز المترسب ويجب ان يكون تركيزه قليل.
2. كثافة التيار: ان زيادة كثافة التيار تؤدي الى تفكك الطلاء لذا يجب ان تكون شدة التيار الكهربائي المستخدم ضعيفة.
3. درجة الحرارة : عند استخدام درجة حرارة عالية يؤدي الى تفكك الطلاء لذا يجب ان تكون درجة الحرارة مناسبة لحدوث الطلاء.
4. استخدام مواد عضوية غروية: مثل الغراء والجلاتين حيث تساعد في تحسين تماسك طبقة الطلاء ان هذه المواد تستهلك اثناء عملية الطلاء والسبب يعود الى كتلها المولية العالية والتي بدورها يكون لها ميل للاستقرار في السطوح الفاصلة مما يساعد في ملىء الاسطح وجعلها متساوية ويعود لها السبب بكونها تعطي طبقة طلاء ناعمة.

4 - 11 قوانين فاراداي Faraday Laws

استطاع العالم الانكليزي فاراداي (Faraday) بالتجارب العملية ان يبرهن قوانين التحليل الكهربائي والتي سميت بإسمه في بداية القرن التاسع عشر. وهذه القوانين تنص على الاتي :

القانون الاول: تتناسب طردياً كتلة اي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية.

القانون الثاني : تتناسب طردياً كتل المواد المختلفة التي تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب، باستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة.

وحتى يتم فهم اعمق لاستخدام هذه القوانين لا بد ان نعرف ما هي العمليات التي تجري عند الاقطاب في الخلية الالكتروليتية.

العمليات التي تجري عند قطب الكاثود :

ا - تختزل ايونات الفلز الى ذراته عند الكاثود وتترسب عليه .

ب - تتحرر عند الكاثود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة موجبة مثل غاز الهيدروجين H_2 وغيره.

العمليات التي تجري عند الانود :

أ - تتأكسد الفلزات (اي تذوب) في محلول القطب اي ان الفلز يعاني ذوباناً او اضمحلالاً.

ب - تتحرر عند قطب الانود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة سالبة مثل غاز الكلور Cl_2 والاوكسجين O_2.

قبل استخدام قوانين فارادای في الحسابات لابد ان نتعرف على بعض المصطلحات والوحدات المستخدمة في هذه القوانين :

1- التيار الكهربائي يرمز له بالرمز (I) ووحدته الامبير (Ampere) ويرمز لهذه الوحدة بالرمز (A).

2- الشحنة الكهربائية ويرمز لها بالرمز (Q) ووحدتها الكولـــوم (Co - lomb) ويرمز للوحدة كما تقدم سابقاً بالرمز C. وقد تقاس الشحنة الكهربائية بعدد مولات الالكترونات التي تساوي الكولومات (Q) مقسوما على الفارادای F (حيث ان $F = 96500 C/mol.e^-$) وهو عدد افوكادرو من الشحنات الكهربائية. والشحنة الكهربائية Q تساوي حاصل ضرب شدة التيار بوحدة الامبير I (A) في الزمن بوحدات الثانية t (s) اي ان :
ولتحويل الشحنة بدلالة عدد مولات الالكترونات تقسم Q على ثابت فارادای $96500\ C/mol.e^-$.

$$Q\ (C) = I\ (A) \times t\ (s)$$

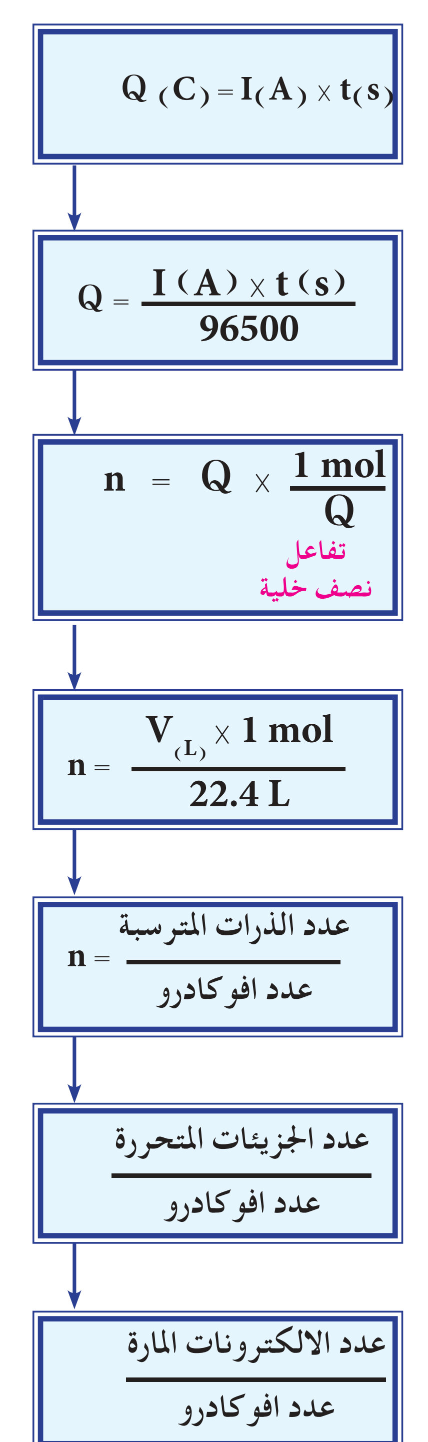
$$Q\ (mol.e^-) = \frac{I\ (A) \times t\ (s)}{96500\ (C/mol.e^-)}$$

حيث الوحدة $(mol.e^-)$ تعني عدد المولات من الالكترونات.

ان من الضروري توضيح المعنى الحسابي لقوانين فارادای، فطالما ان كمية المواد المترسبة عند الكاثود اوالذائبة من الانود او المتحررة من الغازات عند القطبين تتناسب طرديا مع مكافأتها الغرامية عند مرور نفس الكمية من الكهربائية. ان هذا يعني ان امرار شحنة مول واحد من الالكترونات $(1\ mol.e^-)$ والتي تكافئ $96500\ C$ او واحد فارادای فانه يرسب مكافئ غرامي واحد من العنصر على الكاثود او يذيب مكافئ غرامي واحد من العنصر عند الانود او يحرر مكافئ غرامي واحد من الغازات عند القطبين. ولتجنب استخدام المكافئ الغرامي يمكن تحويل عدد مولات الالكترونات $(mol.e^-)$ الى عدد المولات بواسطة عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعل التاكسد والاختزال. لحل المسائل



يجب التمييز بين الرمز المستخدم لحاصل التفاعل Q وبين كمية الشحنة الكهربائية Q.



المخطط 1-4
الخطوات الواجب اتباعها لحل المسائل المتعلقة بقوانين فارادای.

المتعلقة بقوانين فاراداي تُتبع الخطوات الموضحة في المخطط (6-1) كالاتي:

1- نستخرج الشحنة الكهربائية القادمة من البطارية بدلالة عدد مولات الالكترونات $Q\ (mol\ .\ e^-)$ باستخدام العلاقة الاتية:

$$Q\ (mol\ .\ e^-) = \frac{I(A) \times t(s)}{96500\ (C/mol.e^-)}$$

2 - نستخدم عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعلات نصفي الخلية للحصول على كمية الكهرباء $Q\ (mol\ .\ e^-)$ اللازمة لترسيب او تحرير مول واحد من العنصر.

3- نجد عدد مولات العنصر المترسبة او المتحررة نتيجة لمرور التيار الكهربائي من البطارية باستخدام العلاقة الاتية:

$$n = Q \times \frac{1\ mol}{Q}$$

المترسبة او المتحررة　　بطارية　　تفاعل نصف خلية

4 - نحول عدد المولات $(n\ mol)$ وذلك بضربها في الكتلة المولية $M\ g/mol$ الى كتلة المواد المترسبة على الكاثود او الذائبة من الانود باستخدام العلاقة الاتية:

$$m\ (g) = n\ (mol) \times M\ (g/mol)$$

او نحول عدد المولات الى حجم الغازات المتحررة بالظروف غير القياسية باستخدام قانون الغاز المثالي: $PV = n\ RT$

مثال 4 – 13

لتفاعل نصف الخلية الاتي: $Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$

احسب عدد غرامات المغنيسيوم التي يمكن انتاجها من فلز المغنيسيوم عند امرار تيار شدته 25 A لفترة ساعة واحدة (1 hr). علماً ان الكتلة الذرية للمغنيسيوم تساوي 24. ماهي عدد ذرات المغنيسيوم المترسبة عند الكاثود تحت نفس الظروف.

الحـــل:

وحدة الزمن في علاقة فاراداي هي الثانية لذا نحول الساعة الى ثواني:

$$t\ (s) = t\ (hr) \times \frac{3600\ (s)}{1\ (hr)}$$

$$= 1\ (\cancel{hr}) \times \frac{3600\ (s)}{1\ (\cancel{hr})} = 3600\ s$$

نجد كمية الكهربائية المارة في الخلية بدلالة عدد مولات الالكترونات.

$$Q\ (mol.e^-) = \frac{I\ (A) \times t\ (s)}{96500\ (C/mol.e^-)}$$

$$= \frac{25\ (A) \times 3600\ (s)}{96500\ (C/mol.e^-)} = 0.9\ mol.e^-$$

وحسب معادلة اختزال المغنيسيوم نجد ان $2\ mol.e^-$ ترسب 1 mole من المغنيسيوم لذا فعدد مولات المغنيسيوم تساوي:

تمرين 4 – 21

ماهي شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$ لمدة 200 s ليرسب 3 g من الذهب عند الكاثود، الكتلة الذرية للذهب 197 g/mol.

ج: 21.7 A

تمرين 4 – 22

محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزه 0.2 M وحجمه 600 mL. امرر فيه تيار كهربائي شدته 96.5 A. احسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس.

ج: 180 s

$$n = Q \times \frac{1\ mol}{Q}$$

المترسبة او المتحررة   بطارية   تفاعل نصف خلية

$$n_{Mg}\ (mol) = 0.9\ mol.e^- \times \frac{1\ (mol)}{2\ (mol.e^-)} = 0.45\ mol$$

ولتحويل عدد المولات الى كتلة نستخدم العلاقة الاتية :

$$n\ (mol) = \frac{m\ (g)}{M\ (g/mol)}$$

وبترتيب هذه المعادلة نحصل على الكتلة m بالغرامات

$$m\ (g) = n\ (mol) \times M\ (g/mol)$$

$$m\ (g) = 0.45\ (mol) \times 24\ (g/mol) = 10.8\ g$$

عدد الذرات = عدد المولات × عدد افوكادرو

$$= N_A\ (atoms\ /\ mol) \times n\ (mol)$$

$$6.023 \times 10^{23} (atoms/mol) \times 0.45 (mol) =$$

عدد الذرات = 2.7×10^{23} atoms

تمرين 4 – 23

احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو :

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$

فاذا تم جمع 0.08 L من O_2 عند 25°C وضغط 755 mm.Hg فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول (معلومة: 1atm = 760 mm.Hg).

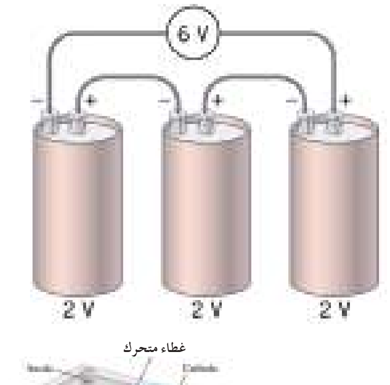
ج: $0.012\ mol.e^-$

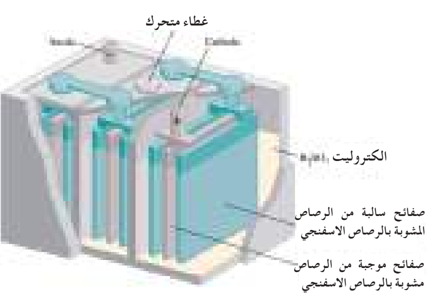
4 - 12 البطاريات (النضائد) Battries

عادة ما تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتصنف الى نوعين: بطاريات اولية وهي التي لا يمكن اعادة شحنها، وبطاريات ثانوية وهذه يمكن اعادة شحنها. والبطارية عادة ما تتكون من تجميع عدد من الخلايا الكلفانية تربط على التوالي ويكون جهدها مساوياً لمجموع جهود الخلايا المتكونة منها. وسنشرح بعض انواع البطاريات الشائعة الاستخدام.

4-12-1 بطارية الخزن الرصاصية Lead-Storage Battrey

تستعمل هذه البطارية في تشغيل السيارة وكثيرا من المعدات الكهربائية والصناعية. وهي تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية جهد كل منها اكثربقليل من (2 V). تتكون كل بطارية من قطبين احدهما مصنوع من مادة الرصاص يمثل الانود والاخر مصنوع من اوكسيد الرصاص ويمثل الكاثود ويكون القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية من 1.2 g/mL الى 1.3 g/mL وهذه البطارية مجموعة من ثلاث او ست خلايا تعمل كخلية كلفانية جهدها 6 V او 12 V على التوالي [الشكل (4 – 9)].





الشكل 4–9
بطارية الخزن الرصاصية

التفاعل الذي يحدث عند الانود هو

$$Pb_{(s)} + SO_{4(aq)}^{2-} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^-$$

اما عند الكاثود فيختزل PbO_2 كما في التفاعل الاتي :

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO_{4(aq)}^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

والتفاعل العام للخلية كالاتي :

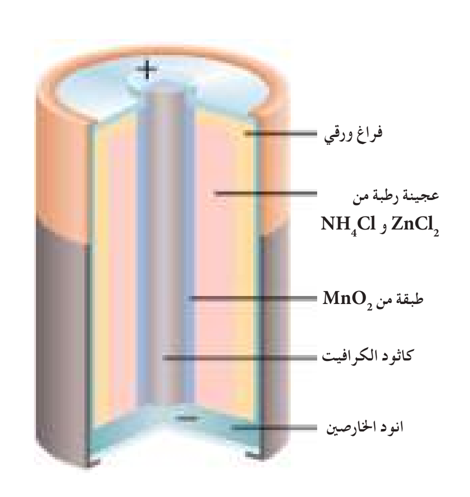
$$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(l)} \longrightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق ابيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متآين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض . وما ان تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصفي الخلية تحت تاثير الفولتية التي ينتجها المولد ويعاد انتاج H_2SO_4 و PbO_2 و Pb . يمكن اعادة شحن البطارية بإمرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكترووليتية حيث يتفكك راسب $PbSO_4$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه (كثافته) .

2-12-4 الخلية الجافة (خارصين – كاربون) Dry Cell

هذه الخلية عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملؤ بمعجون رطب من MnO_2 وكاربون (كرافيت) وكلوريد الامونيوم NH_4Cl كما موضح في الشكل (4 – 10) . تتاكسد ذرات الخارصين عند الانود :

$$Zn_{(s)} + 2\ OH^-_{(aq)} \longrightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2e^-$$



الشكل 4-10
الخلية الجافة (الخارصين – كاربون)

وتنتقل الالكترونات داخل الخلية بواسطة الكاربون وهو الكاثود حيث عنده يختزل MnO_2 بوجود الماء كما هو في التفاعل الاتي :

$$MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow Mn(OH)_{2(s)} + 2\ OH^-_{(aq)}$$

والتفاعل العام للخلية :

$$Zn_{(s)} + MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow Zn(OH)_{2(s)} + Mn(OH)_{2(s)}$$

مواصفاتها : تعطي جهداً مقداره 1.48 V وغير قابلة للشحن وتستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب وغيرها .

ملاحظة : استفد من العلاقة الاتية في حل المسائل ($\ln x = 2.303 \log x$)

1-4 اختر الجواب الصحيح مع بيان السبب بوضوح

1- في خلية تحليل الماء كهربائياً تتحرر 6.02×10^{22} جزيء من غاز على كاثود الخلية فأن حجم الغاز المتحرر باللتر على قطب الانود عند STP يساوي؟

أ- 22.4L   ب- 2.24L   ج- 1.12L

2- خلية فولتائية قطباها الهيدروجين والفضة القياسيان جهد اختزال الفضة القياسي يساوي 0.8V فأن قيمة ΔG^o لها بوحدات kJ تساوي؟

أ- 154.4   ب- 154.4-   ج- 1544-

3- عدد الالكترونات اللازمة لترسيب 6.35g من النحاس في محلول ايوناته في خلية الكتروليتية ($M_{Cu} = 63.5$) :

أ- 12.04×10^{22} ب- 1.204×10^{22} ج- 6.02×10^{22}

4- في الخلية الآتية $Sn / Sn^{2+}(0.01\ M) // Cr^{3+}(0.1\ M) / Cr$ بدرجة حرارة 25 °C لها ΔG = 324529.5J- فأن الجهد القياسي للخلية يساوي

أ- 0.6V   ب- 0.96V   ج- 0.52 V-

5- كتب طالب في خلية تحليل محلول كلوريد الصوديوم فأن الكلور يتحرر عند الانود والصوديوم يترسب عند الكاثود ما الصواب الذي يجب أن يكتبه الطالب :

أ- الكلور يتحرر عند الكاثود   ب- الهيدروجين يتحرر عند الكاثود   ج- الصوديوم يترسب عند الانود

6- حجم غاز الكلور المتحرر عند STP بعد مرور $0.02 mol.e^-$ في محلول خلية يحتوي على ايونات Cl^- يساوي

أ- 0.224L   ب- 2.24L   ج- 22.4L

2-4 عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm اي تفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على أيونات Ce^{4+} و Ce^{3+} و Fe^{3+} و Fe^{2+} ؟ احسب ΔG^o و K_{eq} لهذا التفاعل . اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1.61\ V$ و $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77\ V$.

ج : 1×10^{14} ; $-81060\ J/mol$

3-4 عرف المصطلحات الاتية : الانود ، القوة الدافعة الكهربائية ، جهد الاختزال القياسي ، الجسر الملحي .

4-4 احسب ثابت فاراداي وبين وحداته .

5-4 اكتب العلاقة التي تربط ΔG^o مع K_{eq} و E^o_{cell} وعرف جميع الرموز التي تحتويها .

6-4 اكتب معادلة نيرنست وعرف جميع الرموز التي تحتويها .

7-4 احسب E^o_{cell} للخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{2+} و SHE . كم سيكون جهد الخلية E_{cell} اذا كان $[Zn^{2+}] = 0.4\ M$, $P_{H_2} = 1\ atm$, $[H^+] = 0.2\ M$. اذا علمت ان جهد الاختزال القياسي $E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$.

ج : $+0.76\ V$; $+0.73\ V$

8-4 ما الفرق بين الخلية الكلفانية (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي .

9-4 اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية لانصاف التفاعلات الاتية عند $25\ ^\circ C$ هي :

$$PbSO_{4(s)} + 2e^- \longrightarrow Pb_{(s)} + SO_4^{-2} \qquad E^\circ = -0.359\ V$$

$$PbI_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow Pb_{(s)} + 2I^- \qquad E^\circ = -0.365\ V$$

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي

$$PbSO_{4(s)} + 2I^- \longrightarrow PbI_{2(s)} + SO_4^{-2}$$

ج: 1.6

10-4 بين ايهما يحرر الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففة . اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية للالمنيوم $E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1.66\ V$ وللذهب $E^\circ_{Au^{3+}/Au} = +1.50\ V$ ولماذا؟

ج : الالمنيوم يحرر الهيدروجين.

11-4 هل يجري تفاعل الخلية التالية المعبر عنها ادناه تلقائياً ام لا؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77\ V$ و $E^\circ_{Br_2/Br^-} = +1.07\ V$.

$$Pt\ |Fe^{2+}\ (1\ M)\ ; Fe^{3+}\ (1\ M)\ ||\ Br^-\ (1\ M)|\ Br_2\ (1\ atm)\ |\ Pt$$

ج : يمكن.

12-4 امرر تيار كهربائي شدته 9.65A لترسيب النيكل في محلول مائي يحتوي على ايونات النيكل لمدة 50min فاذا علمت ان 1.12L من الهيدروجين عند STP تحرر ايضاً عند الكاثود ما كتلة النيكل المترسبة؟ $M_{Ni} = 58.7 g/mol$

ج: 5.87 g

13-4 احسب جهد قطب غاز H_2 في $25^\circ C$ وضغط 1atm اذا علمت ان pH محلوله الالكتروليتي = 1

ج : $-0.0592\ V$

14-4 هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في اناء من النحاس؟ علما ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$ و $E^\circ_{Na^+/Na} = -2.70\ V$.

ج : يمكن.

15-4 عند التحليل الكهربائي للماء يتحرر غاز الهيدروجين والاوكسجين ما حجم خليط الغازي المتحررين عند STP التي تنتج من امرار $0.2\ mol.e^-$ في الخلية؟

ج: 3.36 L

16-4 ما هو التيار بالامبير (A) اللازم لترسيب 5 g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسدللذهب فيه (+3) ؟ $M_{Au} = 197\ g/mol$

ج : 2.01 A

17-4 مم يتكون انود وكاثود البطارية الجافة ؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتها .

18-4 لماذا يجب ان يكون جهد الخلية الكلفانية موجباً؟

4–19 احسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين اذا كان جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي $(-0.82\ V)$ وجهد اختزاله القياسي $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn}=-0.76\ V$.

ج : $0.01\ mol/L$

4–20 خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة $25^{o}C$.

$$Cu^{2+}_{(aq)}\ (0.01\ M) + Cd_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)}\ (0.1\ M)$$

وجهدها القياسي يساوي $(+0.74\ V)$. احسب التغير في الطاقة الحرة .

ج : $-137030\ J/mol$

4–21 ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة $25^{o}C$ علما ان $K_{eq} = 2.3 \times 10^{4}$ وان التفاعل العام لهذه الخلية :

$$2H^{+}_{(aq)}\ (1\ M) + Pb_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + Pb^{2+}_{(aq)}\ (0.01\ M)$$

ج : $-36515\ J/mol$

4–22 خلية فولتائية في درجة $25^{o}C$ تفاعلها العام :

$$Sn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)} \longrightarrow Sn_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)}$$

اذا علمت ان جهد الخلية غير القياسي يساوي $(+0.17\ V)$. احسب تركيز ايونات النيكل Ni^{2+}، علما ان قطب القصدير في ظروفه القياسية وجهود الاختزال $E^{o}_{Sn^{2+}/Sn}=-0.14\ V$ و $E^{o}_{Ni^{2+}/Ni}=-0.25\ V$.

ج : $0.01\ mol/L$

4–23 للخلية الاتية :

$$Al\ |\ Al^{3+}(1\ M)\ ||\ Cd^{2+}\ (1\ M)\ |\ Cd$$

اذا علمت ان جهد الخلية القياسي يساوي $(1.26\ V)$ وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي $E^{o}_{Cd^{2+}/Cd}=-0.40\ V$. احسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم؟

ج : $-1.66\ V$

4–24 خلية كلفانية في درجة $25^{o}C$ احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط $1\ atm$ من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه $0.01\ M$ ؟ احسب الاس الهيدروجيني (pH) لمحلول قطب الهيدروجين اذا علمت ان مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية $48.25\ kJ/mol-$ وان جهد اختزال قطب النيكل القياسي $-0.25\ V$ ؟

ج : 1

4–25 اذاعلمت ان جهد الخلية الاتية :

$$Sn\ |\ Sn^{2+}(?\ M)\ ||\ Ag^{+}\ (1\ M)\ |\ Ag$$

عند درجة $25^{o}C$ يساوي 0.9992 فولت . جد تركيزايونات القصدير (Sn^{2+}) في محلول القطب علما ان قطب الفضة في ظروفه القياسية وجهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Sn^{2+}/Sn}=-0.14\ V$ و $E^{o}_{Ag^{+}/Ag}=+0.80\ V$.

ج : $0.01\ mol/L$

4–26 امرر تياركهربائي شدته $10\ A$ خلال $965\ s$ في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما كتلة النحاس المترسب وعدد ذراته علما ان الكتلة الذرية للنحاس= $63g/mol$ ؟

ج : $3.15\ g$; 0.3×10^{23} atoms

4–27 احسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الاوكسجين في STP (معلومة: الحجم المولي لاي غاز عند STP يساوي 22.4 L)؟

ج: 48.16×10^{23} e^-

4–28 احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة 25°C:

$$Mg \mid Mg^{2+} (1\ M) \parallel Br^- (0.1\ M) \mid Br_2 (1\ atm) \mid Pt$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37\ V$ و $E^o_{Br_2/Br^-} = +1.07\ V$.

ج: $-675500\ J/mol$

4–29 احسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2 hr و 520 s في خلية تحليل الماء كهربائيا لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والاوكسجين على قطبي الخلية ؟

ج: 1 A

4–30 اراد احد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فامرر تيار كهربائي شدته 10 A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ انه خلال 9.65 s ان 75 % من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ؟ الكتلة الذرية للذهب= 197g / mol .

ج: 0.05 g

4–31 يسري تيار كهربائي لفترة 3.75 hr خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي، تحتوي الخلية الاولى محلول $AgNO_3$، في حين تحتوي الثانية على محلول $CuCl_2$. وخلال هذا الزمن ترسب 2 g من الفضة في الخلية الاولى .

أ) كم عدد غرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثانية . علماً بأن الكتلة الذرية للفضة 108g / mol والكتلة الذرية للنحاس 63.5 g / mol .

ب) ما قيمة التيار الساري بالامبير .

ج: أ- 0.64 g , ب- 0.14 A

4–32 زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل

1) $H^+ + Zn \longrightarrow H_2 + Zn^{2+}$

2) $Fe^{2+} + Cl_2 \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^-$

3) $Au^{3+} + Cu \longrightarrow Au + Cu^{2+}$

4–33 زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط قاعدي

1) $[Fe(CN)_6]^{3-} + CN^- \longrightarrow CNO^- + [Fe(CN)_6]^{4-}$

2) $Al + NO_2^- \longrightarrow AlO_2^- + NH_3$

3) $IO_3^- + HSO_3^- \longrightarrow SO_4^{2-} + I_2$

4–34 زن المعادلات الاتية بطريقة نصف التفاعل بوسط حامضي

1) $Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^{1+}$

2) $[Fe(CN)_6]^{4-} + CrO_4^{2-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + Cr_2O_3$

3) $P_4 + NO_3^- \longrightarrow H_3PO_4 + NO$

4-35 في خلية تحليل الماء كهربائياً في STP تم امرار تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانية، فتحرر غازي الهيدروجين والاوكسجين عند قطبي الخلية، وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يســـــاوي 0.0672 L. اكتب معادلتي نصفي الخلية والتفاعل العام لها، ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار.

ج : 2 A

4-36 عند امرار $0.2\ mol.e^-$ في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر 0.448 L من الهيدروجين في STP. احسب كتلة النحاس المترسبة ؟ الكتلة الذرية للنحاس= 63g / mol .

ج : 5.04 g

4-37 يترسب 0.24 g من احد الفلزات ثنائي التكافؤ على الكاثود عند امرار تيار كهربائي شدته 10 A لمدة 3 min و 13 s في محلول احد الاملاح لذلك الفلز. احسب الكتلة الذرية للفلز المترسب ؟

ج : 24 g / mol

4-38 خلية كلفانية في درجة $25°C$ كاثودها قطب الهيدروجين وبضغط 1 atm وأنودها قطب الالمنيوم تركيز محلول ايوناته 0.008M عبر عنها كتابةً ثم احسب pH لمحلول قطب الهيدروجين في اللحظة التي يتساوى فيها جهدها القياسي وجهدها غير القياسي؟

ج : 0.7

4-39 اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية لـ $E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$ و لـ $E°_{Ag^{+}/Ag} = 0.8\ V$ اجب عن مايأتي:

1- ماذا نتوقع اذا عملت خلية فولتائية تحتوي على لوحي من الخارصين والفضة في محاليل من الكتروليتاتهم تركيز كل منهما 1M ، ايَّ من اللوحين تقل كتلته وأيَّ منه سوف تزداد كتلته ولماذا؟

2- ما قيمة الطاقة الحرة الخلية فولتائية متكونة من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضة في محلول من ايونات الفضة تركيزه 0.1M .

ج : 1- لوح الخارصين تقل كتلته و لوح الفضة تزداد كتلته

2- -289500J

4-40 مم يتكون قطب الهيدروجين القياسي؟ وما أهميته؟ أكتب التفاعلات الحاصلة عندما يصبح كاثوداً مرة وأنوداً مرة اخرى؟

4-41 أمرر تيار كهربائي في محلول يحتوي ايونات فلز ثلاثي التكافؤ فترسب نصف عدد افوكادرو من ذرات الفلز على الكاثود أحسب 1- عدد الالكترونات المارة 2- كتلة الفلز المترسب علماً بأن الكتلة المولية للفلز = 27g / mol.

ج : 1) $9.03 \times 10^{23}\ e^-$; 2) 13.5 g

4-42 طلب من احد الطلبة في المختبر حفظ محلول $CuSO_4$ فقام بحفظها في قنينة مصنوعة من الالمنيوم أكان الطالب موفقاً ام لا في عمله هذا ولماذا؟ علماً بأن جهود الاختزال القياسية $Al^{3+} = -1.66\ V$ و $Cu^{2+} = 0.34V$

ج: غير موفق.

4-43 اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E°_{Cu^{1+}/Cu}$ و $E°_{Cu^{2+}/Cu}$ على التوالي (0.52V و 0.34V)

احسب $\Delta G°$ لتفاعل الخلية الآتية:

$$2Cu^{1+} \longrightarrow Cu^{2+} + Cu$$

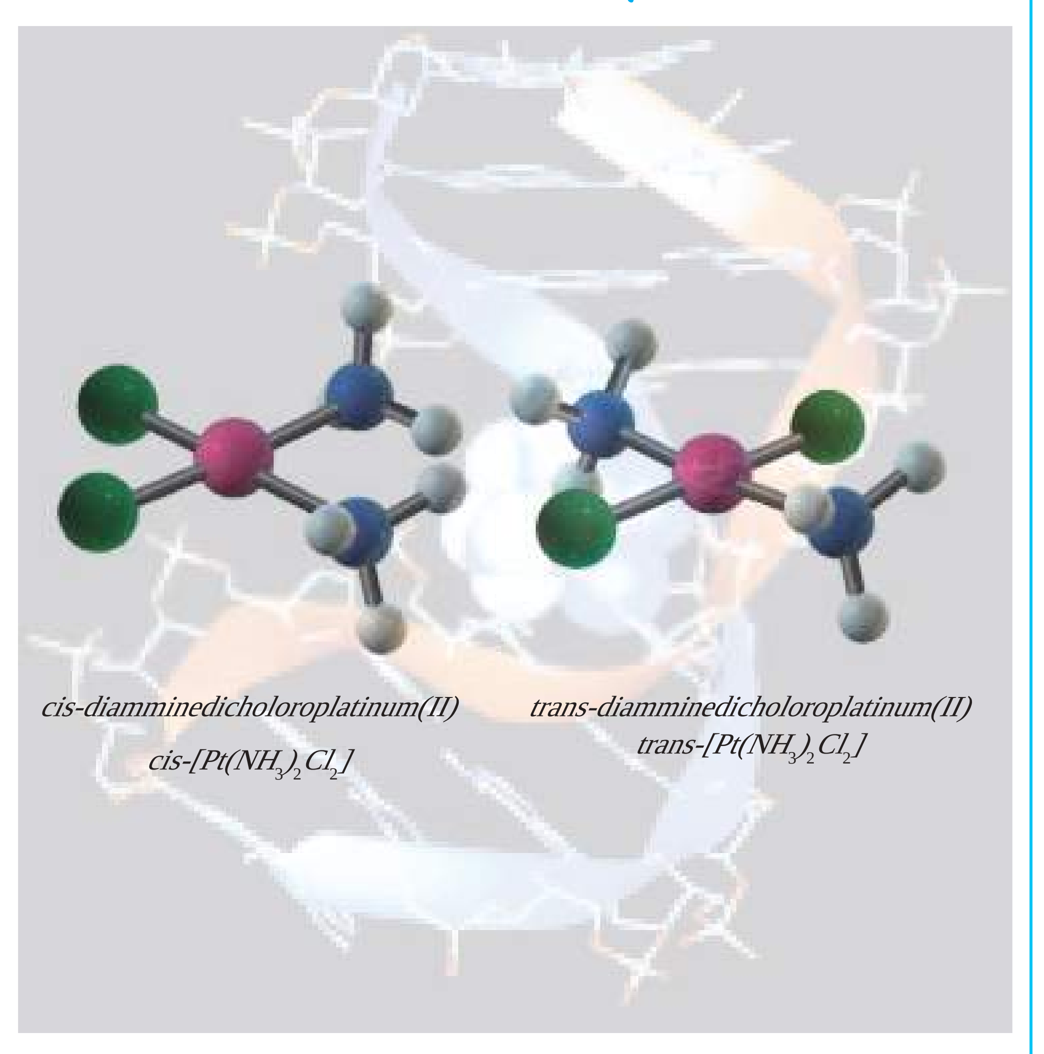
ج: -34740 J

الفصل الخامس

5

الكيمياء التناسقية

Coordination Chemistry



cis-diamminedicholoroplatinum(II)
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

trans-diamminedicholoroplatinum(II)
trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي .
- ☐ يحدد صفات المركبات التناسقية و يَعرف كيف تطورت الكيمياء التناسقية .
- ☐ يحسب التكافؤ الأولي والثانوي للمركبات التناسقية .
- ☐ يَعرف معنى كل مصطلح من المصطلحات الخاصة بالكيمياء التناسقية .
- ☐ يطَّلع على أنواع الليكندات .
- ☐ يسمي المركبات التناسقية على وفق نظام الـ**IUPAC** .
- ☐ يعدد أنواع النظريات المستخدمة لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية
- ☐ يطبق نظرية آصرة التكافؤ على المركبات التناسقية .
- ☐ يحدد الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة لكل عدد تناسقي .

1-5 مقدمة

أصبحت دراسة المركبات التناسقية أو المركبات المعقدة من المجالات الرئيسة في الكيمياء اللاعضوية لما تتميز به من الوان مختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة. حيث تلعب هذه المركبات دورا مهما ومتزايدا في الصناعة والزراعة والطب والصيدلة، وفي انتاج الطاقة النظيفة، التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة. ومن المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين **B12** والكلوروفيل.

ان لمعظم العناصر الفلزية في الجدول الدوري القابلية على تكوين مركبات معقدة، ولكن ستقتصر دراستنا في هذا الفصل على المعقدات التي تكونها بعض العناصر الانتقالية التي تكون متخصصة في معظمها لتكوين هذا النوع من المركبات والتي سبق ان تعرفت عليها.

تسمى العناصر التي تقع ضمن الجدول الدوري بين المجموعتين **IIA** و **IIIA** بالعناصر الانتقالية، [الشكل (5-1)] حيث يعد العنصر انتقاليا إذا كان يحتوي على الغلاف الثانوي **d** أو **f** مملوء جزئيا، أما في حالته الحرة أو في احد مركباته. وتقسم العناصر الانتقالية الى قسمين:

1- عناصر مجموعة **d** أو العناصر الانتقالية الرئيسية وتتألف من ثلاث دورات كل منها يحتوي على عشرة عناصر، تدعى بالسلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة.

2-عناصر مجموعة **f** أو العناصر الانتقالية الداخلية المتكونة من دورتين كل منهما تحتوي على أربعة عشر عنصرا، وتقع أسفل الجدول الدوري وتسمى اللانثنيدات والاكتنيدات.

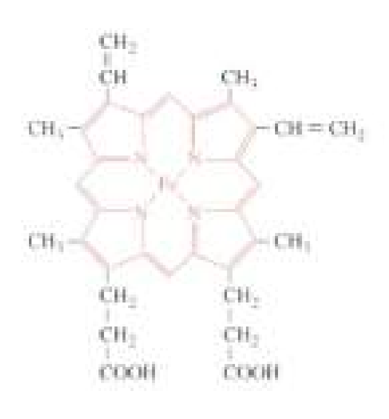
وتمتاز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة أهمها:

1- أن لها حالات تأكسد متعددة حيث تميل العناصر الانتقالية الى إظهار أكثر من حالة تأكسد واحدة مع بعض الحالات الشاذة.

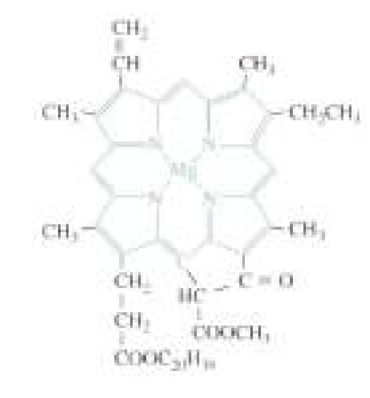
2- تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية حيث إن للعناصر الانتقالية أغلفة **d** أو **f** مملوءة جزئياً بالالكترونات ولذلك فان ذرات الفلز تحتوي على الكترونات منفردة تميز هذه المواد بخاصية البارامغناطيسية.

3- العديد من مركباتها ملونة.

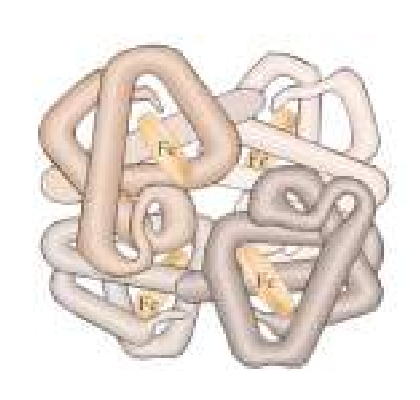
4-لها ميل كبير لتكوين أيونات أو مركبات معقدة.



الهيموكلوبين



الكلوروفيل



التركيب القفصي للهيموكلوبين

1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIIIB	10	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Ir

الشكل 5-1
موقع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري

2-5 الملح المزدوج والمركب التناسقي

عند مزج محلولي الملحين البسيطين المستقرين (كبريتات الامونيوم وكبريتات الحديد (II)) التالين بنسب مولية بسيطة ثم تبخير المحلول الناتج سنحصل على حبيبات مركب جديد يدعى مركب إضافة (Addition compound). كما هو مبين في المعادلة أدناه :

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \longrightarrow FeSO_4.\ (NH_4)_2SO_4.\ 6H_2O$$

ملح مور

وعند اذابة كبريتات النحاس $CuSO_4$ في مذيب معين واضافة الامونيا إليه نحصل على مركب الاضافة الاتي :

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow CuSO_4.\ 4NH_3 \text{ او } [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

وعليه يمكن تقسيم مركبات الإضافة الى قسمين :

أ- الملح المزدوج Double Salt

وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة، وفي هذه الحالة يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة ملح مور (Mohr's salt) المزدوج المحضر في المعادلة الأولى أعلاه يعطي أيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-} التي يمكن التأكد من وجودها في المحلول باستخدام الطرائق الشائعة للكشف عنها.

ب- المركب التناسقي Coordination Compound

وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء. وفي هذه الحالة فان الصفات المستقلة لقسم من الايونات

المكونة له سوف تختفي. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة المركب التناسقي $CuSO_4.4NH_3$ والمحضر في المعادلة الثانية أعلاه في الماء فانه لن يعطي الأيونات التي تكون منها (Cu^{2+} و SO_4^{2-}) بل يعطي ايون SO_4^{2-} فقط ويكون ايون Cu^{2+} ضمن الايون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وعلى وفق المعادلة آدناه:

$$CuSO_4.\ 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

وبالتالي فان هذا المركب في المحلول يعطي كشفاً للأيون SO_4^{2-} فقط ولا يعطي كشف لأيون Cu^{2+}، لذلك يكتب المركب التناسقي بالشكل $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. يتكون هذا المركب التناسقي من أيون معقد موجب $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وأيون سالب بسيط (SO_4^{2-}). ويمكن للمركب التناسقي أيضا أن يتكون من أيون معقد سالب وايون موجب بسيط، كما في الأمثلة الآتية :

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

مركب تناسقي   أيون موجب بسيط   أيون سالب معقد

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

مركب تناسقي   أيون موجب معقد   أيون سالب بسيط

وهناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء لعدم قدرتها على التأين وبالتالي لن تعطي أي أيونات عند وجودها بتماس مع الماء مثل $[Ni(CO)_4]$ و $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

مثال 5-1

وضح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ كمركب معقد (مركب تناسقي) ؟

الحـــل:

يتكون المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ من مزج محلولي كبريتات الحديد (II) وكبريتات الامونيوم وفق المعادلة الاتية :

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 \longrightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$$

والمركب الناتج هو ملح مور خالي من الماء، وعند ذوبانه في الماء فإنه يعطي آيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-}. ويتم التأكد من وجودها في المحلول باستخدام طرائق الكشف الشائعة لكل أيون منها.

اما عند اذابة المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ في الماء فيكون على وفق المعادلة :

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + 3K^+$$

حيث يلاحظ اختفاء ايونات Fe^{3+} المستقلة لانها تكون ضمن الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وبالتالي فإن المحلول المعقد في الماء يعطي كشف لأيون K^+ فقط ولا يعطي كشف لأيون Fe^{3+} وأيون CN^- . وهذا يعني ان المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ هو ملح مزدوج بينما المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ هو مركب تناسقي.

3-5 تطور الكيمياء التناسقية

يعد تحضير المركب كلوريد ســـــــــداسي أمين الكوبلت (III) $CoCl_3 . 6NH_3$ في عام (1798) البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية. وقد أثار تحضير هذا المركب اهتماما كبيرا لما له من صفات فريدة كان من الضروري تفسيرها . فكيف يمكن لهذا لمركب $CoCl_3$ ان يتحد مع الامونيا وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع لتكوين مركب أخر مستقر أيضا .وتفسير ذلك لم يتم إلا بعد مرور قرن من الزمن، تم خلالها تحضير ودراسة خواص العديد منها حيث ظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات إلا أن مصيرها كان الإهمال لأنها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية. وكانت احدى هذه النظريات هي نظرية السلسلة (Chain Theory) والتي اقترحت من قبل احد العلماء في الســويد الذي انتهج نفس المفهوم الذي عرف عن تكوين سلاسل بين ذرات الكاربون في الكيمياء العضوية. ولم تنجح هذه النظرية في تفسير الخواص كافة لهذا النوع من المركبات.

1-3-5 نظرية فرنر التناسقية Werner's Coordination Theory

استنبط فرنر نظريته والتي أصبحت لاحقاً أساسا للنظريات الحديثة بالاعتماد على الفرضيات الآتية:

1- تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (------) والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state)، وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل (——) ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number) .

2- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية بايونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

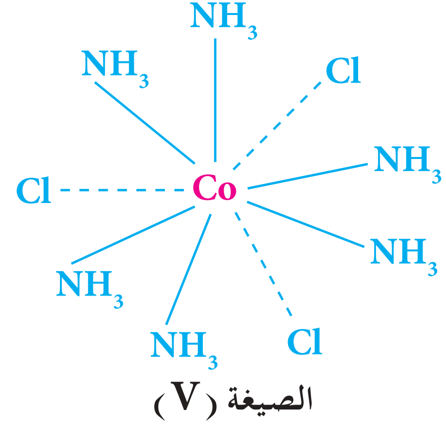
3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي (**Coordination sphere**) حول ايون الفلز المركزي وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.

مَثَّلَ فرنر التآصر بين الكوبلت وبين ايونات الكلوريد وجزيئات الامونيا في المركب $CoCl_3.\ 6NH_3$ بالصيغة (V)، والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. حيث تكون الحالة التأكسدية (التكافؤ) للكوبلت (3+) ولذلك تعمل ايونات الكلوريد الثلاثة على اشباع هذه التكافؤات الأولية (معادلة شحنة ايون الكوبلت). أما التكافؤ الثانوي أو عدد التناسق فيشبع من قبل جزيئات الامونيا المتعادلة الست، وبهذا يكون التكافؤ الثانوي للكوبلت (III)، والذي يتمثل بالعدد التناسقي، يساوي (6).

هل تعلم

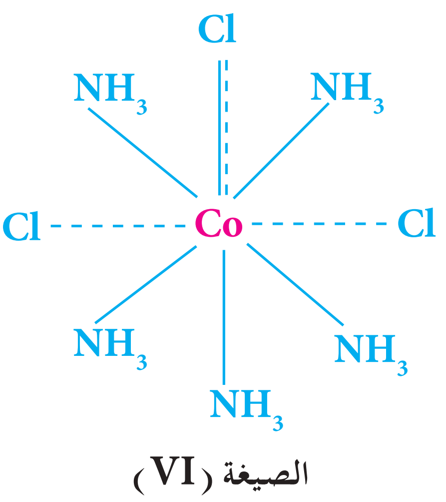
ان فهمنا لطبيعة المركبات المعقدة في الوقت الحاضر يعود لنظرية فرنر البارعة، عند اقتراحه لنظرية التناسق التي تحمل اسمه وهو في السادسة والعشرين من عمره. وهو أول كيميائي يهتم بالكيمياء اللاعضوية حصلَ على جائزة نوبل للكيمياء عام 1913.

وتسمى جزيئات الامونيا الســــــــــت في هذه الحالة بالليكندات (**Ligands**). يرتبط اللكيند حسب هذه النظرية مع الفلز بأواصر تناسقية داخل المجال التناسقي للفلز، ولا تعتبر أيونات الكلوريد ليكندات حيث تكون خارج مجال التناسق وترتبط بالفلز بأواصر أيونية. و تترسب جميعها عند إضافة محلول نترات الفضة.



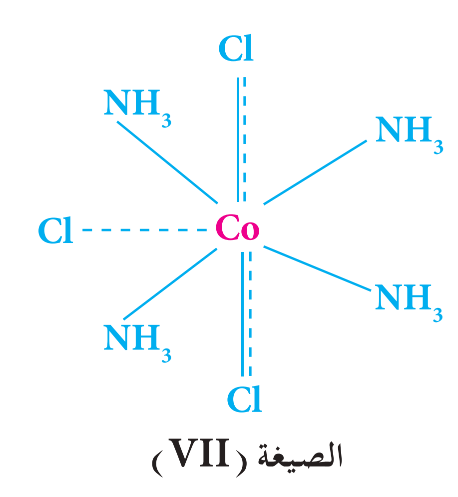
الصيغة (V)

أما المركب $CoCl_3.5NH_3$ فقد مثله فرنر بالصيغة (VI). وهنا نجد أن احد ايونات الكلوريد قد قامَ باشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الآصرة التي تربطه بالفلز بالخطين المستمر والمتقطع (=========)، ولهذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة محلول نترات الفضة كونه أصبح مرتبطا ارتباطا قويا مباشرا بذرة الكوبلت داخل المجال التناسقي. كما أن الايون المعقد الموجب $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ يحمل شحنة مقدارها (2+) لان : $Co^{3+} + Cl^{-} = (+3) + (-1) = +2$ ولهذا يمثل المركب $CoCl_3.\ 5NH_3$ بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ في الوقت الحاضر.



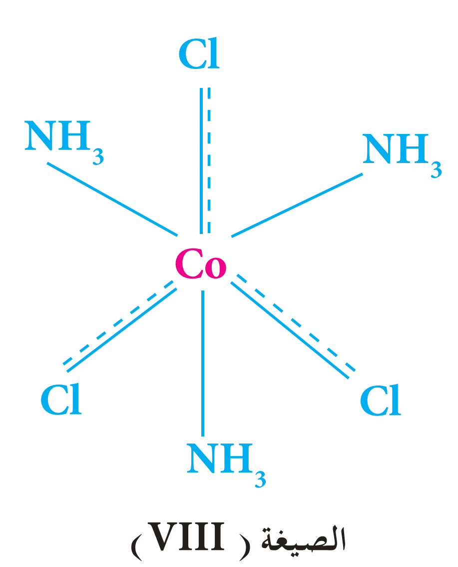
الصيغة (VI)

ويمثل المركب $CoCl_3 . 4NH_3$ حسب هذه النظرية بالصيغة (VII) حيث يشبع اثنان من ايونات الكلوريد كلا من التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ولهذا فإنهما يرتبطان بقوة في مجال التناسق، وبإضافة محلول نترات الفضة يترسب ايون كلوريد واحد فقط موجود خارج مجال التناسق. ويتفكك هذا المركب في المحلول الى ايونات $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ و Cl^- ولهذا يرمز له بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.



الصيغة (VII)

أما المركب $CoCl_3.3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة (VIII) فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية $[Co(NH_3)_3Cl_3]$. ان عدم ترسب ايونات الكلوريد عنداضافة محلول نترات الفضة يعني ان هذا المركب لا يتأين في المحلول وهذا عكس ما توقعته نظرية السلسلة. وقد بينت النتائج العملية ان مركبات من هذا النوع لا تتأين في المحلول مما برهن على عدم صحة نظرية السلسلة وعزز فرضيات نظرية التناسق.



الصيغة (VIII)

تمرين 5-1

ما الذي عزز فرضيات نظرية التناسق عن نظرية السلسلة؟

مثال 5-2

ما التكافؤ الاولي (حالة التأكسد) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للفلز المركزي في المركبين الاتيين:

أ- $K_4[Fe(CN)_6]$

ب- $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

الحــل:

أ- نعرف ان كل ايون بوتاسيوم له شحنة $+1$

$\therefore$ الأيون السالب هو $[Fe(CN)_6]^{4-}$ اي يحمل شحنة مقدارها (-4) وعليه:

$$Fe^{(x)} + (CN^-)_6 = -4$$

$$\therefore x + 6 \times (-1) = -4$$

$$x = +2$$

لذا فالتكافؤ الاولي يساوي $+2$ اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6 وهو عدد الليكندات المتصلة مباشرة بالفلز او التي توضع داخل الاقواس المربعة.

ب- بما أن كل ايون نترات يحمل شحنة (-1) وأن الأمونيا متعادلة

$\therefore$ الايون الموجب هو $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ اي يحمل شحنة مقدارها $(+3)$ وعليه:

$Cr^{(x)} + (NH_3^{\,0})_6 = +3$

$\therefore x + 0 \times 6 = +3$

$x = +3$

لذا فالتكافؤ الاولي يساوي 3+ اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6.

تمرين 5-2

كم هو التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي للحديدفي المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ ؟

ج : 3+ ؛ 6.

5-3-2 حوامض وقواعد لويس

يمثل كل من جزيء الميثان (CH_4) وجزيء الامونيا (NH_3) على وفق رمز لويس بالصيغتين الآتيتين :

$$\begin{matrix} & H & \\ H : & \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}} & : \\ & H & \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} & H & \\ H : & \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{C}} & : H \\ & H & \end{matrix}$$

الامونيا   الميثان

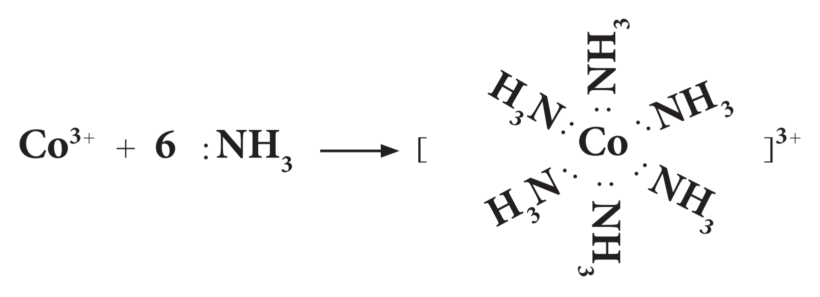
يظهر رمز لويس لكل من جزيء الميثان والامونيا أن هناك نقطة اختلاف جوهرية مهمة جدا بينهما ، وهي وجود مزدوج الكتروني على ذرة النتروجين لا تشترك في تكوين آصرة مع ذرة هيدروجين مما يجعل جزيء الامونيا اذا قابلية للتفاعل مع ذرات أخرى عن طريق اشراك هذا المزدوج الالكتروني. تسمى الاصرة المتكونة نتيجة لاشتراك مزدوج الكتروني (مزدوج غير مشترك في تكوين أصرة) كما في ذرة النتروجين مع ذرة اخرى تمتلك اوربيتال فارغ مهيَّأ لاستقباله بالاصرة التناسقية (Coordination bond)، ويعبر عنها بسهم ($\longrightarrow$) يتجه من الذرة الواهبة الى الذرة المستقبلة للمزدوج الالكتروني، كما هو في تفاعل الامونيا مع البروتون لتكوين ايون الامونيوم الموجب.

$$H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{N}}}: + H^+ \longrightarrow \left[H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{N}}}:H\right]^+ \longrightarrow \left[H-\overset{H}{\underset{H}{N}}\rightarrow H\right]^+$$

كما يمكن للامونيا إشراك هذا المزدوج الالكتروني مع مركبات أخرى اضافة لايون الهيدروجين، كما في معقد أمين الفلز عندما يهب النتروجين المزدوج الالكتروني الى ايون الفلز كما هو في التفاعلات الآتية :

$$Ag^+ + 2\ :NH_3 \longrightarrow [H_3N:Ag:NH_3]^+$$

$$Cu^{2+} + 4\ :NH_3 \longrightarrow [H_3N:\overset{NH_3}{\underset{NH_3}{\ddot{Cu}}}:NH_3]^{2+}$$



تُعَدُّ هذه التفاعلات تفاعلات تحدث بين حوامض وقواعد بمفهوم لويس، حيث تُعَدُّ الامونيا واهبة للالكترونات ولهذا فهي قاعدة حسب مفهوم لويس، أما الايون الفلزي الذي استقبل هذا المزدوج الالكتروني فيعد حامضاً حسب مفهوم لويس. ونتيجة لهذا التفاعل تتكون الآصرة التناسقية، ويدعى ناتج التفاعل المتكون بالمعقد التناسقي. وباختصار يمكن القول إن هذا التفاعل هو عبارة عن تفاعل قاعدة لويس الذي يسمى الليكند مع حامض لويس والذي يسمى الايون أو الفلز المركزي.

مما تقدم، نلاحظ استخدام عدد من المصطلحات خاصة بالمركبات التناسقية، لهذا يجب أن نتعرف على هذه المصطلحات ومصطلحات أخرى سترد لاحقا في هذا الفصل وكالاتي:

تمرين 5-3

تعتبر الليكندات قواعد لويس والذرة المركزية حامض لويس ؟ اذكر مثال يوضح ذلك.

1- الليكند

جزيء أو أيون سالب او موجب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة واحدة او اكثر مانحة للمزدوجات الالكترونية. وعندما يهب الليكند مزدوجا واحدا من الالكترونات فانه يدعى أحادي المخلب (**Monodentate**) وعندما يهب مزدوجين من الالكترونات يدعى ثنائي المخلب (**Bidentate**) وعندما يهب أكثر من مزدوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب (**Multidentate**).

تمرين 5-4

لماذا توجد ليكندات احادية المخلب واخرى ثنائية المخلب؟

2- الايون المركزي

تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة (**Acceptor**) للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكند بآصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي.

3- المعقد التناسقي Coordinate Complex

وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية.

4- عدد التناسق Coordination Number

هو عدد الجزيئات أو الايونات (الليكندات) التي ترتبط بالايون الفلزي المركزي مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكند اي انه يساوي عدد الآواصر التناسقية. واكثر أعداد التناسق شيوعاً هي 2 و 4 و6، وأما أعداد التناسق الفردية فهي نادرة. إن للذرة المركزية في المعقدات التناسقية تكافئين احدهما عدد التأكسد والثاني هو عدد التناسق، في حين يكون لها في المركبات البسيطة تكافؤ واحد هو عدد التأكسد فقط. فمثلا للحديد في الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ عدد تأكسدي يساوي (2+) وعدد تناسقي يساوي (6)، أما شحنة الايون المعقد فهي ناتج الجمع الجبري للشحنات في الأيون المعقد وهي تســـاوي (4-) (المجموع الجبري لشحنة ايون الحديد (II) (2+) وشحنات ايونات السيانيد (CN^-) الست (6-).

تمرين 5-5

ما الفرق بين تكافؤ المركبات البسيطة والمعقدات التناسقية؟

هل تعلم

ان المركب ثنائي امين ثنائي كلورو بلاتين(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ هو دواء فعال ضد بعض انواع السرطان حيث يقوم هذا المركب بالارتباط مع الحامض النـــــووي DNA حيث يتم إبدال ايوني الكلوريد بذرتي نتروجين مانحة علـــــى جزيء DNA. وهذا يؤدي الى خطأ (طفرة) في تكـــــــرار ترتيب الحوامض الامينية في DNA حيث تدمر الخلايا السرطانية.

5- الايون المعقد Complex Ion

وهو صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكندات تحيط بها. وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب او سالب، اما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة او ايونات سالبة او موجبة الشحنة عموما. ومن الامثلة على ذلك :

$[Ni(CN)_4]^{4-}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$
الليكندات سالب	الليكند متعادل	الليكند متعادل وسالب

6- معقد متعادل Neutral Complex

يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتأين في الماء.

ومن الامثلة على المعقدات المتعادلة هي :

$[Co^{3+}(NH_3)_3Cl_3]$; $[Ni^0(CO)_4]$; $[Ni^{2+}(dmg)_2]$

7- مجال التناسق Coordination Sphere

يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [ ]. تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي (Inner sphere)، بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة (خارج مجال التناسق للمعقد) بمجال التأين (Ionisation sphere) أو المجال الخارجي

تمرين 5-6

المعقدات التناسقية المتعادلة لا تتأين في الماء، لماذا؟

(Outer sphere) للمعقد . وعلى سبيل المثال يكون المجال التناسقي للمعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ مكون من ايون الفلز المركزي Co^{3+} وستة ليكندات متكونة من خمس جزيئات امونيا وايون كلوريد واحد Cl^-، أما الجزء الذي يحتوي على ايونين Cl^- فهو المجال الأيوني . لذلك فان المكونات التي تكتب داخل المجال الأيوني لها القابلية على التأين وبالتالي بالإمكان ترسيبها بأحد كواشف الترسيب المناسبة، بينما المكونات التي تكتب داخل المجال التناسقي فليس لها القابلية على التأين وبالتالي ليس بالامكان ترسيبها . مثال ذلك :

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^-$$

$$2Ag^+ + 2Cl^- \longrightarrow 2AgCl$$

راسب ابيض

أي : إن أيوني Cl^- الموجودين في مجال التأين يمكن ترسيبهما من محلول المعقد على شكل كلوريد الفضة (راسب ابيض) بإضافة محلول نترات الفضة ($AgNO_3$)، بينما ايون Cl^- الموجود في المجال التناسقي غير متاين في أعلاه .

تمرين 5-7

ما الفرق بين ايونات الكلور الموجودة في المعقد التناسقي
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
من حيث قابليتها على التأين مع تفسير ذلك

8- الكيمياء التناسقية Coordination Chemistry

وهو ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المعني بدراسة المركبات التناسقية وصفاتها .

4-5 انواع الليكندات

أ- ليكندات أحادية المخلب

إن الغالبية العظمى من هذه الليكندات هي عبارة عن ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب، وهي تحوي في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز مثل الايونات Cl^- و F^- و Br^- و CN^- وجزيئات مثل الامونيا (NH_3) والكيل امين RNH_2 والبيريدين (C_5H_5N) وجزيئات الماء H_2O. وتسمى مثل هذه الليكندات بالليكندات أحادية المخلب أو احادية السن.

ب- ليكندات ثنائية المخلب

هناك العديد من الايونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بايون الفلز عبر أكثر من ذرة واحدة (تمتلك مزدوج الكتروني غير مشترك في التفاعل) مكونة مركبات حلقية، مثل ايون الاوكزالات $C_2O_4^{2-}$ وجزيئة اثيلين ثنائي أمين $NH_2-CH_2CH_2-NH_2$.

ليكندات احادية المخلب

$H-\ddot{N}(H)-H$

$:C\equiv O:$

$:\ddot{Cl}:^-$

$[:C\equiv N:]^-$

$[:\ddot{S}-C\equiv N:]^-$

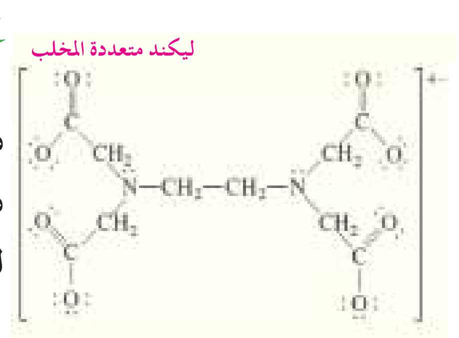
$H-\ddot{O}-H$

ليكندات ثنائية المخلب

$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$

$[(O=)(O^-)C-C(=O)(O^-)]^{2-}$

ج- ليكندات متعددة المخلب



وتشمل ليكندات معقدة تحتوي على ثلاث أو أربع وأحيانا حتى أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في بناء اواصر تناسقية. وكمثال على ذلك الليكند اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA). وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط التناسقي. ويوضح الجدول (5-1) امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب.

الجدول 5-1 امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب

اسم الليكند	تركيب الليكند	اسم الليكند	تركيب الليكند
ليكندات احادية المخلب			
كاربونيل	CO	نايتروسيل	NO
اكوا	H_2O	امين	NH_3
مثيل امين	CH_3NH_2	ثايوسيانو	SCN
خلاتو	CH_3COO^-	ازيدو	N_3^-
سيانو	CN^-	يوريا	$\{(NH_2)_2CO\}$
كلورو	Cl^-	برومو	Br^-
ليكندات ثنائية المخلب			
اثيلين ثنائي امين (en)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	هايدرازينيوم	$NH_2NH_3^+$
اوكزاليتو	$C_2O_4^{2-}$	كاربونيتو	CO_3^{2-}
نتراتو	NO_3^-	ثنائي مثيل كلايكوسيماتو dmg^{1-}	$CHN_2O_2H_7^-$

5-5 تسمية المركبات التناسقية

يتم اتباع القواعد التي أوصت باستخدامها الهيئة المختصة في تسمية المركبات اللاعضوية في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) لتسمية المركبات التناسقية وكما يأتي:

1- عند تسمية مركب ايوني، يسمى الايون السالب أولا ثم يتبع بالايون الموجب، كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب أولا ثم يتبع بالايون السالب). فمثلا يسمى الملح البسيط NaCl بكلوريد الصوديوم (Sodiumchloride) بينما يسمى المعقد التناسقي $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ بكلوريد سداسي امين الكروم (III) (Hexaammine chromium (III) chloride).

2- في المركبات التناسقية، تسمى الليكندات أولا ثم الفلز وفي حالة وجود أكثر من ليكند فإنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الأبجدي للحروف باللغة الانكليزية، لكن التسمية تكون باللغة العربية، مثل :

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$

كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلوروالكروم (III)

Tetraaqua dichloro chromium(III) chloride

3- تنتهي الليكندات السالبة بالحرف (و) وباللغة الانكليزية بالحرف (**o**) بينما تسمى الليكندات المتعادلة باسم الجزيئة دون تغيير عدا الماء فيسمى أكوا (**aqua**) والامونيا بالأمين و (**ammine**) حيث يتكرر الحرف **m** عند كتابتها باللغة الانكليزية مرتين عند التعبير عن الامونيا لتفريقها عن الأمينات الأخرى حيث تكتب باستخدام حرف **m** واحد. أما الليكندات الموجبة (والتي هي نادرة) فتنتهي ب (يوم) (**ium**).

انتبه !

عند كتابة الاسم العلمي باللغة الانكليزية لا توضع فراغات عند كتابة الاسم العلمي للايون السالب او الايون الموجب ولكن يوضع فراغ واحد بين اسم الايون الموجب واسم الايون السالب. ولكننا لم نتبع هذا السياق العلمي وذلك لتسهيل كتابة الاسم العلمي باللغة العربية .

4- تستعمل البادئات ثنائي (**di**) وثلاثي (**tri**) ورباعي (**tetra**)...... الخ قبل أسماء الليكندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها عندما يوجد أكثر من ليكند من نفس النوع في المعقد، في حين تستخدم البادئات بس (**bis**) وترس (**tris**) قبل أسماء الليكندات المعقدة مثل اثلين ثنائي أمين والذي يرمز له (**en**) واثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك والذي يرمز له (**EDTA**)، مثل : $[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$

كبريتات ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) الكوبلت (III)

Dichloro bis (ethylenedi amine) cobalt (III) sulphate

5- يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز. عندما تكون حالة التأكسد مساوية صفراً فيستعمل الرقم (**0**). مثل : $[Ni(CO)_4]$

رباعي كاربونيل نيكل (**0**)

Tetracarbonyl nickel(0)

6- عندما يكون المعقد ايونا سالبا ينتهي اسم الفلز المركزي ب (ات) (**ate**) وفي أكثر الأحيان تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز (مثلاً الحديد فيرم والصوديوم نتروم والرصاص بلمبم .. الخ). أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير. مثل :

$Ca_2[Fe(CN)_6]$

سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم

Calcium hexacyano ferrate(II)

$[Fe(H_2O)_6]SO_4$

كبريتات سداسي اكوا حديد (II)

Hexa aqua iron (II) sulphate

$[Ni(dmg)_2]$

بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل (II)

Bis(dimethyl glyoximato) nickel(II)

تمرين 5-8

سم المعقدات التناسقية الاتية :

$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ ،

$Na[Co(NH_3)_4Cl_2]$ ،

$K_2[PtCl_6]$ ،

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ ،

$[Cu(en)_2]Cl_2$ ،

$(NH_4)_2[Cr(SCN)_6]$

5-6 نظريات التآصر في المركبات التناسقية

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما ثلاث نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي :

1- نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

2- نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT)

3- نظرية الاوربيتال الجزيئي MolecularOrbitalTheory (MOT)

وسنقوم في هذه المرحلة الدراسية بشرح مبسط لنظرية أصرة التكافؤ فقط، تاركين دراسة كل من نظرية المجال البلوري ونظرية الاوربيتال الجزيئي للمراحل الجامعية.

5 - 6 - 1 نظرية آصرة التكافؤ

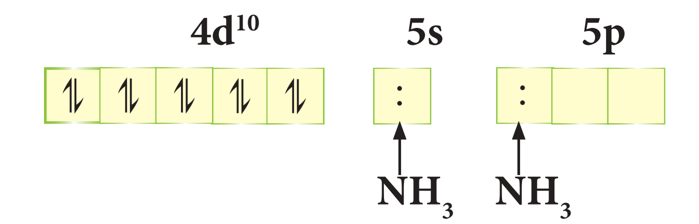
لقد تم تطبيق مفهوم آصرة التكافؤ على المركبات التناسقية وبنجاح كبير التي يطلق عليها عادة اسم نظرية آصرة التكافؤ للمركبات التناسقية، وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية. ويعد تكوين المعقد حسب هذه النظرية تفاعلا بين قاعدة لويس (الليكند) وحامض لويس (الفلز) مع تكوين آصرة تناسقية بين الليكند والفلز. تُمثل في هذه النظرية اوربيتالات الفلز بمربعات (أو في بعض الاحيان دوائر) لبيان توزيع الكترونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الآتية من الليكندات. وسنقوم بتطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية ذات الاعداد التناسقية 2 و 3 و 4 فقط تاركين تطبيق النظرية على الاعداد التناسقية الاعلى الى المراحل الدراسية القادمة .

فمثلا في حالة الأيون المعقد ثنائي امين الفضة (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للفضة والترتيب الالكتروني في المعقد كالآتي :

$_{47}Ag$ $[Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $5s^1$ $5p^0$

Ag^+ $[Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $5s^0$ $5p^0$

$[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Kr]_{36}$



تمرين 5-9

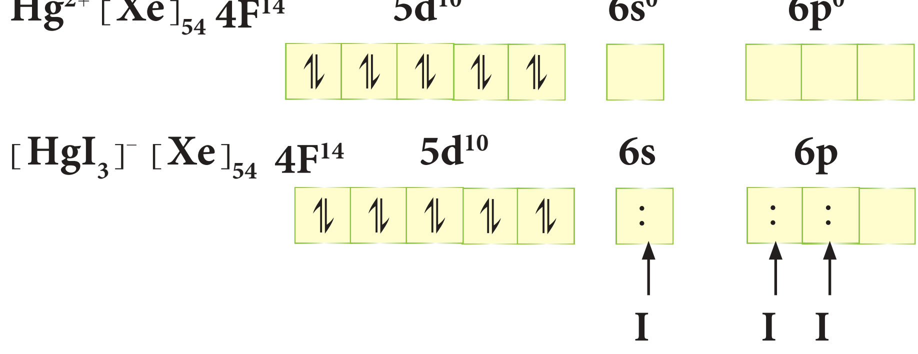
اعتمادا على VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد $[Cu(CN)_2]^-$

- اربعة الكترونات اتية من ليكندين
- نوع التهجين sp من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتال واحد من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد خطي (Linear) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

أما الايون المعقد ثلاثي يودو زئبقات (II) $[HgI_3]^-$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الزئبق والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :

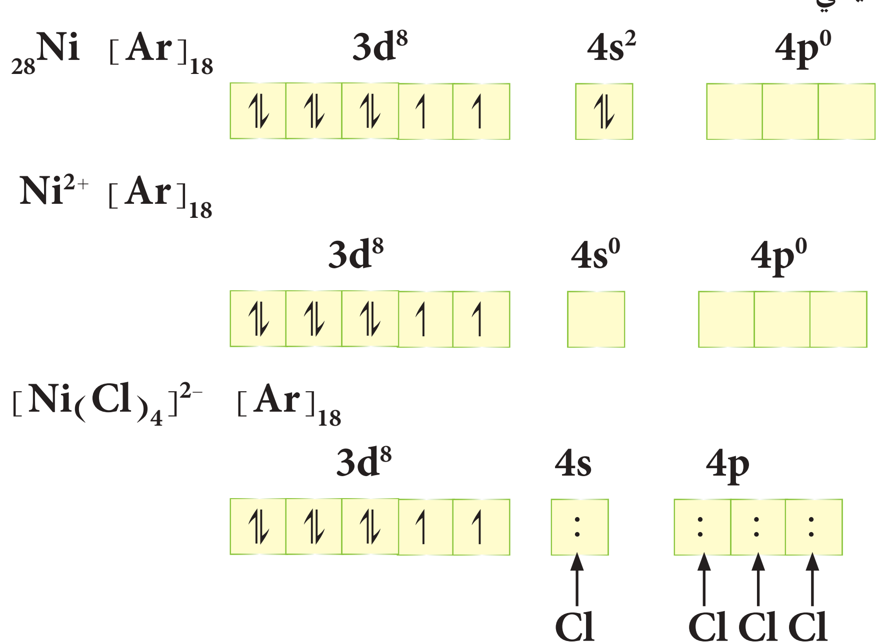
$_{80}Hg$ $[Xe]_{54}$ $4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^0$

Hg^{2+} $[Xe]_{54}$ $4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s^0$ $6p^0$



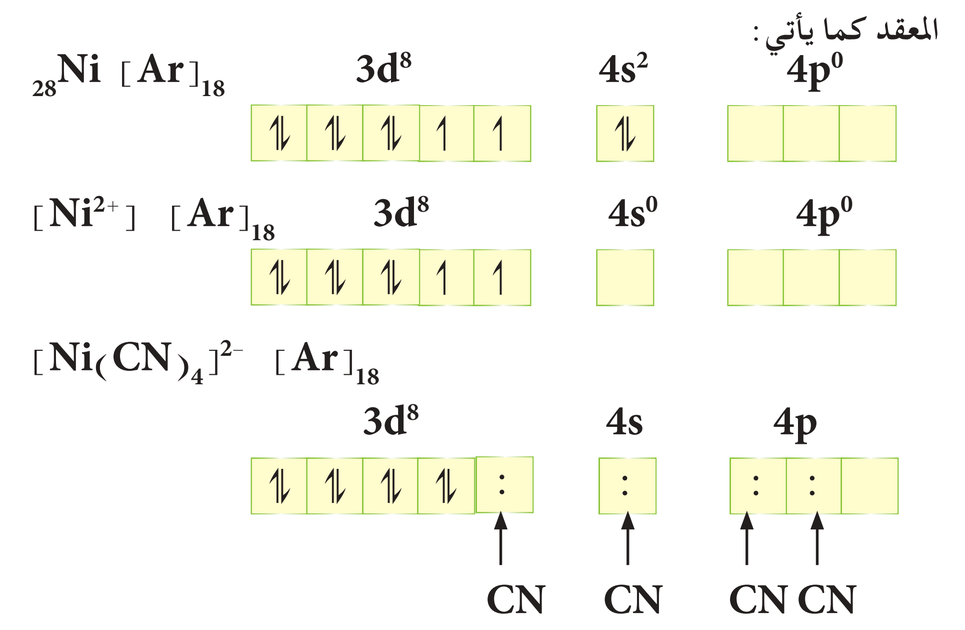
- ستة الكترونات اتية من ثلاث ليكندات.
- نوع التهجين sp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر.
- شكل الايون المعقد مثلث مستوٍ (Trigonal planar).
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه.

أما الايون المعقد رباعي كلورو نيكلات (II) $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي:



- ثمانية الكترونات آتية من أربع ليكندات.
- التهجين sp^3 من اشتراك أوربيتال واحد من s وثلاثة أوربيتالات من p في التآصر.
- شكل الايون المعقد رباعي الاوجه منتظم (Tetrahedral).
- صفة الايون المعقد بارامغناطيسي نتيجة لوجود الكترونين غير مزدوجين.

أما في حالة الايون المعقد رباعي سيانو نيكلات (II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي:



- ثمانية الكترونات آتية من اربعة ليكندات.
- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر.
- شكل الايون المعقد مربع مستوي (Square planer).
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه.

نلاحظ من المثالين السابقين أن الكترونات d المنفردة بقيت على ما هي عليه في حالة المعقد $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ بينما أصبحت مزدوجة في حالة المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$، أي أن لنوع الليكند تأثيراً مهماً في هذه الحالة حيث أن الايون CN^- يُعَدُّ ليكنداً قوياً؛ لانه يجعل الالكترونات المنفردة في المعقد المتكون تزدوج، بينما يعتبر الايون Cl^- ليكند ضعيف لانه غير قادر على جعل الالكترونات المنفردة تزدوج. وعليه تصنف الليكندات المعروفة حسب سلسلة الطيف الكيميائي الى ليكندات قوية وليكندات ضعيفة. يوضح الجدول (5 - 2) بعض أنواع الليكندات القوية والضعيفة. أما في حالة عناصر السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة فان معقداتها رباعية التناسق تكون ذات أشكال هندسية من نوع مربع مستوٍ (تهجين dsp^2) بغض النظر عن كون الليكند قوياً أو ضعيفاً. وفي هذه الحالة يكون السبب هو حجم الايون الكبير مقارنة بحجم الايون في السلسلة الانتقالية الأولى، وعليه في حالة المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز البلاتين والترتيب الالكتروني في المعقد كالأتي:

الجدول (5-2)

بعض انواع الليكندات الضعيفة والقوية

ليكندات قوية	
الرمز	الاسم
CN^-	سيانيد
NH_3	امونيا
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	اثلين ثنائي امين
NO_2^-	نتريت
CO	كاربونيل
C_5H_5N	بيريدين

ليكندات ضعيفة	
الرمز	الاسم
I^-	يوديد
Br^-	بروميد
Cl^-	كلوريد
F^-	فلوريد
OH^-	هيدروكسيد
H_2O	ماء

$_{78}Pt\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$ $5d^8$ (⥮ ⥮ ⥮ ↿ ↿) $6s^2$ (⥮) $6p^0$ (   )

$Pt^{2+}\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$ $5d^8$ (⥮ ⥮ ⥮ ↿ ↿) $6s^0$ ( ) $6p^0$ (   )

$[PtCl_4]^{2-}\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$

$5d^8$ (⥮ ⥮ ⥮ ⥮ :)   6s (:)   6p (: :)

Cl   Cl   Cl Cl

- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر.
- شكل الايون المعقد مربع مستوي
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود إلكترونات منفردة فيه.

تمرين 5-10

لماذا المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ دايا مغناطيسي؟ وضح ذلك وفق نظرية آصرة التكافؤ.

ويمكن معرفة التهجين وبالتالي الشكل الهندسي للمركبات المعقدة وخاصة التي تكون ذرتها المركزية ذات عدد ذري مفرد من خلال حساب عدد الالكترونات المنفردة في مركباتها المعقدة. ويعرف الزخم المغناطيسي (μ) الناتج من برم الالكترونات وفق المعادلة الاتية: $\mu\,(B.M) = [e(e+2)]^{1/2}$

حيث أن e = عدد الالكترونات المنفردة و أن B.M هي وحدة لقياس الزخم المغناطيسي تسمى بور مغنيتون (Bohr Magneton). ولتوضيح ذلك ناخذ المثال 5-3 .

هل تعلم

انه يمكن قياس قيمة الزخم المغناطيسي للمعقدات عملياً باستخدام جهاز خاص بذلك يسمى مقياس الزخم المغناطيسي.

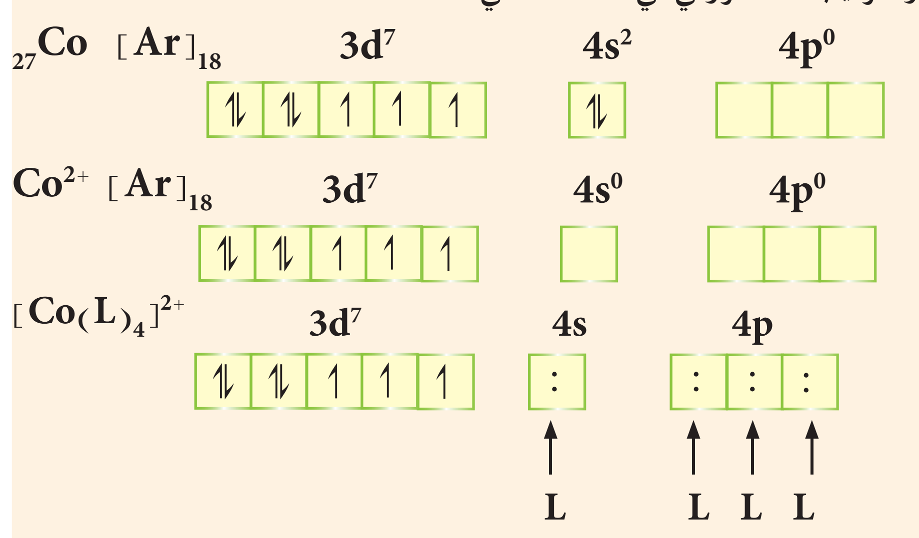
مثال 5 - 3

لنفرض أن للكوبلت (II) المعقد $[Co(L)_4]^{2+}$ حيث أن L يمثل ليكند أحادي المخلب. اكتب تهجين هذا المعقد ثم جد الزخم المغناطيسي:

الحــــل:

يتم معرفة التهجين على وفق الاتي:

1- الحالة الاولى: يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الكوبلت والترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي:



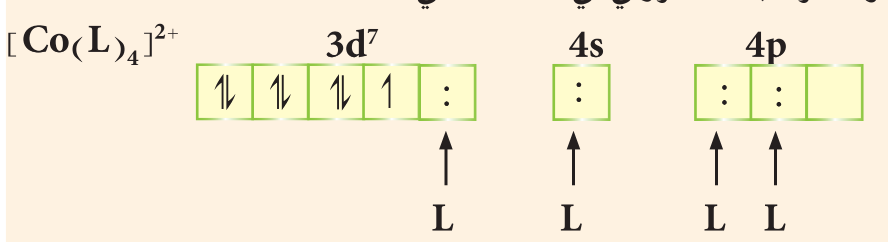
نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 3 ، وعليه تكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي:

$$\mu = [e(e+2)]^{1/2}$$

$$\mu = [3\,(3+2)]^{1/2} = 3.87\ B.M$$

2- الحالة الثانية

يكون الترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي:



نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 1 ، وعليه يكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي:

تمرين 5-11

اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ، ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ و $[PdCl_4]^{2-}$ ثم احسب μ لكل منها.

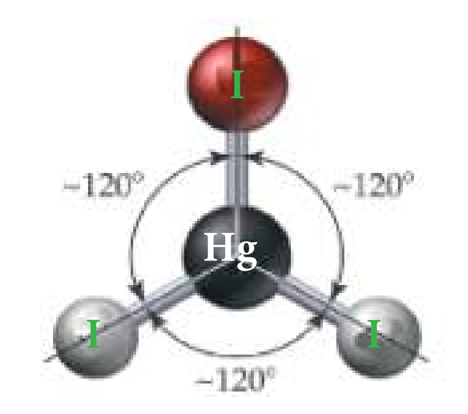
ج : dsp^2; مربع مستوي ; دايامغناطيسية.

sp^3; رباعي الاوجه منتظم ; بارامغناطيسية.

$\mu = [1(1+2)]^{1/2} = 1.73\ B.M$

أذن من خلال معرفة الزخم المغناطيسي يمكن معرفة نوع التهجين، ففي حالة هذا المعقد يكون التهجين في الحالة الاولى اي عندما يكون قيمة الزخم المغناطيسي تساوي 3.87 B.M من نوع sp^3، بينما يكون نوع التهجين عندما تكون قيمة الزخم المغناطيسي 1.73 B.M من نوع dsp^2.

7-5 الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة

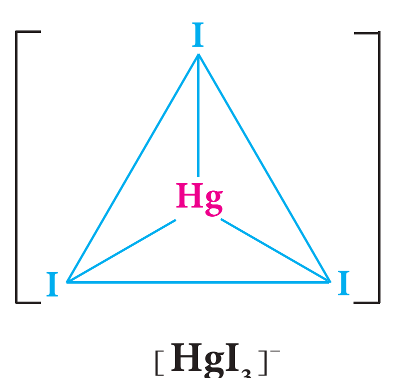


عرفنا سابقا إن العدد التناسقي يمثل عدد الليكندات مضروبة في عدد المخالب المرتبطة مباشرة بالفلز المركزي وان لهذا العدد علاقة بالشكل الهندسي المتوقع للمعقد التناسقي. تتراوح قيم الأعداد التناسقية من 2 الى 9 واكثرها شيوعاً هي 4 و 6. وسنتطرق الآن الى أعداد التناسق من 2 الى 4 في المركبات التناسقية مع ذكر الأشكال الهندسية الأكثر شيوعا لكل عدد.

1- العدد التناسقي 2

يعد العدد التناسقي 2 نادرا، والمعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ من أحسن الأمثلة التي تعبر عن هذا العدد التناسقي. وكما هو متوقع فان هذا الايون المعقد يمتلك التركيب الخطي $[H_3N{-}Ag{-}NH_3]^+$. ويكون هذا العدد التناسقي شائعاً في معقدات النحاس (I) والفضة (I) والذهب (I) وكما يتضح في الأمثلة الآتية:

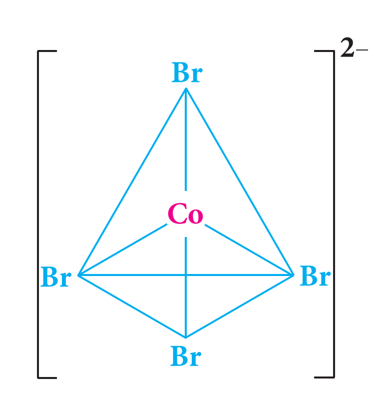
$[NC{-}Ag{-}CN]^-$; $[Cl-Au-Cl]^-$; $[CN-Cu-CN]^-$



$[HgI_3]^-$

2- العدد التناسقي 3

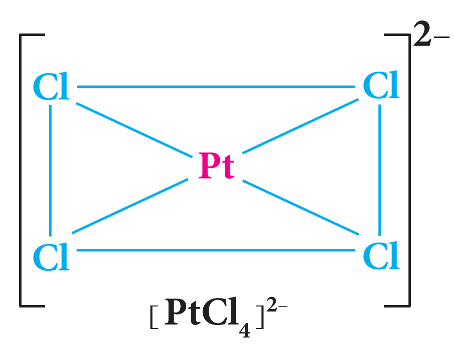
المعقدات التي تمتلك العدد التناسقي ثلاثة نادرة أيضا ، والأمثلة في هذا المجال قليلة ويعد الايون المعقد السالب $[HgI_3]^-$ من أحسن الأمثلة على ذلك. والشكل الهندسي المتوقع لهذا النوع من المعقدات هو شكل المثلث المســـــتوي.



3- العدد التناسقي 4

يُعَدُّ العدد التناسقي 4 من اكثر الاعداد التناسقية شيوعاً ويكون للمعقدات التناسقية من هذا النوع أهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية، حيث تترتب الاعداد حول ذرة الفلز المركزية بشكل ينتج عنه معقد تناسقي بشكل رباعي الاوجه منتظم اومربع مستوٍ. ومن الأمثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل رباعي الاوجه منتظم هي $[CoBr_4]^{2-}$ و $[FeCl_4]^-$.

ومن الامثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل مربع مستوي هي $[PtCl_4]^{2-}$ و $[Ni(CO)_4]^{2+}$ و $[Pd(CN)_4]^{2-}$.



$[PtCl_4]^{2-}$

1-5 اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية :

أ- نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III) .

ب- رباعي سيانونيكلات (0) بوتاسيوم .

ج - ايون اكوا بس اوكزالاتوكرومات (III) .

د - رباعي كلورونيكلات (II) بوتاسيوم .

و - كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III) .

ز - رباعي كاربونيل نيكل (0) .

ح - ايون(اثيلين ثنائي أمين) رباعي يودو كرومات (III) .

ط - ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي الامين الكوبلت (III) .

2-5 ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة؟

3-5 ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

4-5 عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1:1 فان المحلول الناتج يعطي كشفاً لايون Fe^{2+}، بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 1 : 4 فان المحلول الناتج لا يعطي كشفاً لايون Cu^{2+}. وضح ذلك ؟

5-5 ما العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الآتية :

1- $[Fe(CO)_5]$

2- $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

3- $K_3[Fe(CN)_6]$

4- $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$

ج : 1) (0) ; 2) (+3) ; 3) (+3) ; 4) (+2)

6-5 سم المركبات المعقدة الآتية :

1- $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$

2- $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$

3- $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$

4- $K_4[Ni(CN)_4]$

5- $[Ni(en)_2Cl_2]^{2+}$

6- $K_2[PtCl_6]$

7-5 اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي :

1- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في الايون المعقد $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ هو :

أ- 3

ب- 1

جـ- 6

د- 5

2- إن الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس (يوريا) نحاس (II) هي :

أ- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}_2]Cl_2$

ب- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}Cl]Cl$

جـ- $[CuCl_2\{(NH_2)_2CO\}_2]$

د – جميع الاجابات السابقة خطأ.

3- إن اسم المركب $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)Cl]Cl$ على وفق نظام الـIUPAC هو :

أ- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو بلاتين (IV) .

ب- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو كلورو بلاتين (IV) .

جـ- كلوريد ثلاثي أمين برومو كلورو نايترو بلاتين (IV) .

د- كلوريد ثلاثي أمين نايترو كلورو برومو بلاتين (IV) .

4- العدد التناسقي للمعقد $[AuCl_2]^{1-}$ هو :

أ- 2

ب- 3

جـ- 4

د- 6

5- احد الليكندات الآتية سداسي المخلب

أ- en

ب- dmg

جـ- EDTA

د- $\{(NH_2)_2CO\}$

6- الذرة المركزية في المعقدات التناسقية تصنف

أ- قاعدة لويس

ب- حامض لويس

جـ- قاعدة برونشتد

د- حامض برونشتد

7- المعقد الايوني $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ حيث $(Ni=28)$ شكله الهندسي

أ- خطي

ب- مثلث مستوي

جـ- مربع مستوي

د- رباعي الاوجه منتظم

8-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) أجب عن الأسئلة التالية لكل من المركبات التناسقية الاتية:

$[Co(CN)_4]^{2-}$; $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[CoCl_4]^{2-}$; $[Ni(dmg)_2]$; $[pd(CN)_4]^{2-}$; $[PtCl_4]^{2-}$;
$[ZnCl_2(NH_3)_2]$; $[CoBr_4]^{2-}$; $[Ag(CN)_2]^{1-}$; $[MnBr_4]^{2-}$; $[Ni(CO)_4]^{2+}$.

أ- ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟

ب- ما الشكل الهندسي للمعقد ؟

جـ- ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

9-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ماهو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية، وما قيمة (μ) لكلٍ منها؟ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$; $[Ni(OH)_4]^{2-}$

10-5 عرف المصطلحات الاتية :

المركب التناسقي، ليكند ، ذرة مانحة ، عدد التناسق .

11-5 لنفرض ان للنيكل II في المعقد الايوني $[NiL_4]^{2-}$ الليكند L حيث يمثل ليكند احادي المخلب جد :

1) شحنة الليكند L.

2) التهجين للذرة المركزية في المعقد الايوني.

3) الزخم المغناطيسي (μ).

ملاحظة : استفد من الاعداد الذرية للعناصر الآتية في حل المسائل:

Ag = 47 ، Mn = 25 ، Zn = 30 ، Co = 27 ، Ni = 28 ، Pd = 46 ، Pt = 78 .

الفصل السادس

6

طرائق التحليل الكيميائي

Chemical Analysis



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يفهم الانواع المختلفة من طرائق التحليل الكيميائي.
- يميز بين التحليل النوعي والتحليل الكمي والتحليل الآلي.
- يكشف عن بعض الايونات الموجبة.
- يدرك اهمية التحليل الوزني لمعرفة كمية المواد المجهولة بطرائقها المختلفة .
- يفهم اسلوب انجاز عملية التحليل الوزني والخطوات التي تتضمنها هذه العملية.
- يستطيع حساب المعامل الوزني واجراء الحسابات اللازمة في عملية التحليل الوزني.
- يميز اهمية التحليل الحجمي في معرفة تراكيز المحاليل المجهولة وحساب كميات المواد المذابة فيها.
- يدرك اهمية حساب الكتل المكافئة للمواد المختلفة وعلاقة ذلك بنوع التفاعل الكيميائي الذي تسلكه في عملية التحليل.
- يدرك كيفية ايجاد نقطة نهاية التفاعل بالاعتماد على استعمال الدلائل اللونية وعلاقة هذه النقطة بنقطة التكافؤ.
- يتعرف بشكل مبسط على بعض أجهزة التحليل الآلي.

1-6 مقدمة

لعمليات التحليل الكيميائي تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة صناعية وكيميائية و بيولوجية وجيولوجية ومجالات علمية أخرى. فعلى سبيل المثال، عند دراسة تلوث الهواء تكون هناك ضرورة لقياس كميات الهيدروكاربونات المختلفة و اكاسيد النتروجين وغاز أحادي اوكسيد الكاربون المنبعثة من عوادم السيارات. ومن ناحية أخرى تكون المعرفة الدقيقة لمحتوى دم الإنسان من كمية الكالسيوم المتأين ضرورية لتشخيص الإصابة بمرض الغدة الدرقية المفرط. وفي مجال الأغذية التي يستهلكها الانسان، يمكن الربط بين محتوى النتروجين في أي منتج غذائي مباشرة بمحتوى الغذاء من البروتين. اما في مجال الصناعة مثلا، فإن إجراء عمليات التحليل الكمي وبشكل دوري تمكن من السيطرة على مواصفات الحديد المنتج من حيث القوة والصلابة وقابليته على مقاومة التآكل. وهناك أمثلة كثيرة أخرى لأهمية عمليات التحليل الكيميائي في كل مجال من مجالات الحياة.

تهتم الكيمياء التحليلية بتشخيص العينة المراد تحليلها (التحليل الوصفي) وكذلك بتعيين محتواها من المكونات (التحليل الكمي).

2-6 التحليل الوصفي (النوعي) Qualitative Analysis

تهدف عملية التحليل الوصفي للعينة إلى معرفة هوية مكون واحد أو أكثر من مكونات المادة أو مزيج من المواد أو المحاليل ومعرفة الأسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات (العناصر أو مجموعة العناصر) بعضها بالبعض الأخر. تتم عملية تشخيص المادة المراد تحليلها من خلال تحويلها عادة بمساعدة مادة أخرى معروفة التركيب (تدعى الكاشف) بوساطة تفاعل كيميائي إلى مركب جديد ذو خواص معروفة ومميزة ومثال ذلك، يمكن إجراء عملية تحليل وصفي لمزيج مكون من مجموعة الايونات الموجبة الأكثر شيوعا، حيث تتضمن عملية التحليل الوصفي هذه خطوتين الاولى هي فصل الايونات بعضها عن البعض الاخر والثانية هي الكشف عن وجود كل ايون من عدمه من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة تستعمل لهذا الغرض. ولاجل انجاز عمليات التحليل الوصفي لهذه الايونات تقسم عادة إلى عدد من المجاميع تمتاز كل مجموعة منها بأن لها عاملاً مرسباً معيناً تؤدي عملية إضافته للمحلول الذي يضم مزيج الايونات إلى ترسيب مجموعة الايونات الخاصة بتلك المجموعة وبالتالي فصلها (بطريقة ترشيح الراسب الذي يحتويها) عن بقية الايونات الأخرى في المزيج وثم إجراء عمليات الكشف عنها، وتقسم الايونات الموجبة (الاكثر شيوعاً) الى خمسة مجاميع تمتاز ايونات كل مجموعة منها بان لها نفس العامل المرسب كما هو مبين في الجدول(6-1). تنجز عملية الفصل المبينة بحسب الجدول أعلاه بالإضافة النظامية للعوامل المرسبة للمجاميع (أي حسب الترتيب) ابتداء من المجموعة الأولى (I) والى

الجدول 6-1 المجاميع الخمس من الايونات الموجبة وعواملها المرسبة والصيغ الكيميائية للرواسب الناتجة.

المجموعة		العامل المرسب للمجموعة	أيونات المجموعة	صيغة الراسب
I		حامض HCl المخفف	Ag^{+}، Hg_2^{2+}، Pb^{2+}	$AgCl$، Hg_2Cl_2 ،$PbCl_2$
II		كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود HCl المخفف	Hg^{2+}، Cu^{2+}،Bi^{3+}، Cd^{2+} ،Pb^{2+}،As^{3+}، Sb^{3+} ، Sn^{2+}	HgS، CuS ،Bi_2S_3، CdS،PbS، As_2S_3، Sb_2S_3، SnS
III	A	هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم (NH_4Cl و NH_4OH)	Al^{3+}،Cr^{3+}،Fe^{3+}	$Al(OH)_3$، $Cr(OH)_3$، $Fe(OH)_3$
	B	كبريتيد الهيدروجين بوجود NH_4Cl و NH_4OH	Ni^{2+}، Zn^{2+}، Co^{2+}، Mn^{2+}	NiS، ZnS، CoS، MnS
IV		$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4Cl و NH_4OH	Ca^{2+}، Ba^{2+}، Sr^{2+}	$CaCO_3$، $BaCO_3$، $SrCO_3$
V		تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	Mg^{2+}، Na^{+}، K^{+}، NH_4^{+}	

المجموعة الرابعة (IV) وهذا يعني ان يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى مزيج الايونات أولا وبعد فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^{+}، Hg_2^{2+} ،Pb^{2+}) من محلول المزيج، على شكل راسب لكلوريدات هذه العناصر بعملية الترشيح، يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على الراشح (الذي يحوي ايونات المجاميع الاخرى) لترسيب وفصل ايونات المجموعة الثانية (Hg^{2+}،Cu^{2+}،Bi^{3+}،Cd^{2+} ،Pb^{2+}،Sn^{2+}، As^{3+}، Sb^{3+}) ثم يضاف محلول لمزيج من كلوريد الامونيوم ومحلول هيدروكسيد الامونيوم إلى الراشح الناتج لترسيب وفصل ايونات المجموعة IIIA، وتستمر عملية الفصل على هذا المنوال.

بعد اتمام عملية فصل الايونات الموجبة حسب مجاميعها يتم التعامل مع الرواسب الناتجة لكل مجموعة لغرض إكمال عملية التحليل من خلال الكشف عن وجود كل ايون من عدمه في كل مجموعة. وسنكتفي هنا بفصل ايونات المجموعة (I) عن بقية المجاميع وطرائق الكشف عن كل ايون فيها وعلى الصورة المبينة في التجربة الاتية:

انتبه !

يصنف ايون الرصاص ضمن المجموعتين I و II وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبياً مما يسبب في بعض الاحيان عدم ترسبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف.

6-2-1 تجربة عملية لفصل وتحليل ايونات المجموعة الأولى

كما سبق واشرنا اعلاه انه يتم فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^{+} و Hg_2^{2+} و Pb^{2+}) من المحلول وذلك بترسيبها على هيئة كلوريدات ($AgCl$ و Hg_2Cl_2 و $PbCl_2$) ثم يتم الكشف عن كل ايون على وفق الأسس الاتية :

1- يذوب راسب $PbCl_2$ في الماء المغلي بينما لا يتأثر راسب $AgCl$ و Hg_2Cl_2 بذلك ، فعند إضافة الماء المغلي إلى مزيج الرواسب يتم إزالة $PbCl_2$ عنها بسبب ذوبانه وفصله بعملية الترشيح ويتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح بإضافة محلول كاشف كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 اليه ليكون راسبا اصفر من كرومات الرصاص $PbCrO_4$ في حال وجود الرصاص وحسب المعادلة الاتية :

$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow PbCrO_4 \downarrow + 2KCl$$

راسب اصفر

2- يضاف محلول الامونيا المخفف الى الراسب المتبقي ($AgCl$ و Hg_2Cl_2) بعد فصل كلوريد الرصاص ، حيث يذوب كلوريد الفضة $AgCl$ في محلول الامونيا المخفف لينتج مركب معقد ذائب هو كلوريد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2Cl$ يتم فصله بالترشيح ، يمكن التأكد من وجود الفضة في الراشح الناتج من خلال اضافة محلول حامض النتريك HNO_3 المخفف ليعطي راسبا ابيض أو اضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI ليعطي راسبا اصفر وكماياتي :

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

كلوريد الفضة الامونياكي

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \longrightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$$

راسب ابيض

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \longrightarrow AgI \downarrow + KCl + 2NH_3$$

راسب اصفر

بينما يتفاعل كلوريد الزئبق (I) Hg_2Cl_2 مع محلول الامونيا المضاف ليتحول إلى مزيج غير ذائب ذي لون اسود دلالة على وجود الزئبق وحسب المعادلة الاتية :

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow Hg(NH_2)Cl \downarrow + Hg \downarrow + NH_4Cl$$

راسب ابيض   راسب اسود

ثم يضاف الماء الملكي (مزيج مكون من $HNO_3 + 3HCl$) إليه لتحويله الى ملح ذائب ($HgCl_2$) ثم يمكن الكشف عن وجود الزئبق بإضافة محلول كلوريد القصدير (II) ($SnCl_2$) الذي يحول المحلول إلى راسب ابيض ثم يتحول بالتدريج إلى راسب اسود حسب المعادلتين الاتيتين :

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2 \downarrow$$

راسب ابيض

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg \downarrow$$

راسب اسود

مثال 6-1

كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة و الكادميوم والحديد (III)؟

الحـــل :

بما أن أيون الفضة Ag^+ يصنف ضمن المجموعة الاولى وأيون الكادميوم Cd^{2+} يصنف ضمن المجموعة الثانية وأيون الحديد (III) Fe^{3+} يصنف ضمن المجموعة الثالثة A ، لذلك يمكن الفصل بين هذه الآيونات حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع وكالاتي:

1- يضاف العامل المرسب للمجموعة الاولى (حامض HCl المخفف) فيتفاعل مع ايون الفضة فقط ويرسبه على هيئة AgCl بينما لا تترسب ايونات الكاديميوم والحديد (III) بل تبقى ذائبة في المحلول. وهكذا يمكن فصل راسب كلوريد الفضة عن بقية مكونات المحلول بعملية الترشيح.

2- يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على المحلول المحمض لمزيج أيوني الكاديميوم والحديد (III) فيترسب أيون الكاديميوم على هيئة كبريتيد الكاديميوم CdS ويفصل عن المحلول بالترشيح.

3- يبقى أيون الحديد (III) في المحلول لوحده بعد ترسيب أيون الفضة وأيون الكاديميوم، حيث يمكن جمعه ايضاً بترسيبه على هيئة هيدروكسيد الحديد (III) $Fe(OH)_3$ وذلك باضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم ومحلول كلوريد الامونيوم.

تمرين 6-1

أكمل المعادلات الاتية:

$$Hg_2^{2+} + \underset{\text{مخفف}}{HCl} \longrightarrow$$

$$Bi^{3+} + H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl}$$

$$Al^{3+} + NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl}$$

$$Mn^{2+} + H_2S \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_4OH}$$

6-3 التحليل الكمي Quantitative Analysis

تهدف عملية التحليل الكمي إلى الحصول على معلومات تخص كمية المكون (المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج ومثال ذلك تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري. يتم التعبير عن ذلك بدلالة الأجزاء من المكون المراد قياسه الموجود في مائه جزء (نسبة مئوية) أو ألف جزء أو مليون جزء أو ربما بليون جزء من النموذج ويمكن التعبير عن نتيجة التحليل أيضا بدلالة كتلة أو حجم المكون المراد قياسه المتواجد في حجم معين من النموذج أو بدلالة الكسر المولي.

يمكن إنجاز عملية التحليل الكمي وذلك بإجراء عمليتي قياس الأولى تتعلق بكمية النموذج قيد الدراسة والثانية تخص كمية المكون المراد قياسه والذي يحتويه النموذج. والأمثلة على الكميات التي يتم قياسها في إثناء عملية التحليل هي الكتلة أو الحجم أوالشدة اللونية أو الامتصاصية أوكمية الكهربائية أو أي صفة كيميائية أو فيزيائية متعلقة بكمية المادة. ولكننا سنركز على القياسات التي تتضمن كمية المادة بدلالة عدد المولات وعدد المكافئات الغرامية والكتلة والحجم. وهناك خطوات أخرى تسبق عملية التحليل الكمي.

هناك عدد كبير من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي يمكن الاعتماد عليها ويمكن تقسيمها الى قسمين رئيسيين.

6-3-1 التحليل الكيميائي الكمي

Quantitative Chemical Analysis

يتضمن هذا النوع طرائق التحليل الكلاسيكية وهي :

أ- طرائق التحليل الوزني: وتعتمد على قياس الكتل في انجاز عملية التحليل.

ب- طرائق التحليل الحجمي : وتعتمد على قياس الحجوم في انجاز عملية التحليل.

6-3-2 التحليل الآلي Instrumental Analysis

تعتمد على استعمال أجهزة متنوعة بانجاز عملية التحليل.

6-4 التحليل الوزني Gravimetric Analysis

تعتمد عملية التحليل الكمي الوزني على عزل وقياس كتلة مادة (ذات تركيب كيميائي معلوم و تكون ذات صلة كيميائية بالمكون المراد تقديره) بشكل نقي وكمي وتتم عملية العزل المقصودة من كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها. وبشكل عام فان معظم عمليات التحاليل الوزنية تعتمد على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا يمكن أن يحول إلى هيئة أو صيغة قابلة للوزن بشكل دقيق. وبعد انجاز عملية الوزن يمكن حساب كتلة المكون بسهولة من معرفة الصيغة الكيميائية للمادة.

يمكن إنجاز خطوة عزل المادة (التي تحتوي المكون المراد تقديره) في عملية التحليل الوزني بعدد من الطرائق أهمها :

1- طرائق التطاير.

2- طريقة الترسيب.

3- طرائق الترسيب الكهربائي.

4- طرائق فيزيائية أخرى.

وسوف يتم تناول طرائق التطاير وطرائق الترسيب في هذا الفصل فقط لاهميتها في عمليات التحليل الوزني.

6-4-1 طرائق التطاير Volatilization Methods

تعتمد هذه الطرائق بشكل أساسي على إزاحة المكون المتطاير (الذي يتحول الى حالة غازية أو بخارية) الموجودة في العينة و يمكن عمل ذلك بعدة وسائل :

أ- بوساطة عملية الحرق البسيطة (التسخين الى درجات حرارية عالية) التي تجرى مع الهواء.

ب- معاملة العينة مع كواشف كيميائية تحول جميع أجزاء العينة إلى حالة متطايرة مع ترك المكون المراد تحليله بحالة غير متطايرة. وبعد ذلك يمكن أن تمتص المادة المتطايرة في وسط مناسب ويتم ايجاد كتلتها وتدعى هذه الطريقة «بطريقة التطاير المباشرة»، أو تحسب كتلة الجزء المتطاير من العينة من النقص الحاصل في كتلتها قبل وبعد عملية التطاير وتدعى هذه الطريقة «بطريقة التطاير غير المباشرة».

مثال 6-2

تم تحليل عينة كتلتها 1.451 g من ملح كلوريد الباريوم المائي النقي ($BaCl_2.2H_2O$) لمعرفة النسبة المئوية لماء التبلور فيها وذلك باتباع طريقة التطاير غير المباشرة. تم تسخين العينة لمدة كافية عند درجة حرارة 125 °C، وبعد التبريد في محيط جاف، وجد أن كتلة الجزء غير المتطاير كانت تساوي 1.236 g . احسب النسبة المئوية لماء التبلور في العينة.

الحـــل :

$$\text{النسبة المئوية لماء التبلور} = \frac{\text{كتلة ماء التبلور}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

لحساب النسبة المئوية لماء التبلور، يجب معرفة كتلة ماء التبلور الذي فقد في أثناء عملية التطاير وحسب المعادلة التالية:

$$\underset{\text{(العينة قبل التسخين)}}{BaCl_2.2H_2O} \xrightarrow{\text{تسخين}} \underset{\text{(العينة بعد التسخين)}}{BaCl_2} + \underset{\text{(الجزء المتطاير)}}{2H_2O}$$

كتلة ماء التبلور = كتلة العينة قبل التسخين − كتلة العينة بعد التسخين

$$m_{H_2O}(g) = m_{BaCl_2.2H_2O} - m_{BaCl_2}$$

$$m_{H_2O}(g) = 1.451\,(g) - 1.236\,(g) = 0.215\ g$$

النسبة المئوية لماء التبلور تساوي :

$$\%\,H_2O = \frac{m_{H_2O}(g)}{m_{BaCl_2.2H_2O}(g)} \times 100\%$$

$$= \frac{0.215\,(\not{g})}{1.451\,(\not{g})} \times 100\% = 14.81\%$$

مثال 3-6

تم تحليل مركب عضوي لمعرفة النسبة المئوية للكاربون فيه بطريقة التطاير المباشرة. فبعد حرق 15.24 mg من المركب بوجود الاوكسجين وامتصاص غاز CO_2 في وسط مناسب، وجد أن كتلة CO_2 تساوي 22.36 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكاربون في المركب.

الحــل:

$$\text{النسبة المئوية للكاربون} = \frac{\text{كتلة الكاربون}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\,\%$$

يمكن حساب كتلة الكاربون من كتلة غاز CO_2 الناتج لان مصدر هذا الغاز هو احتراق عنصر الكاربون الموجود في المركب كما في المعادلة الاتية :

$$C \xrightarrow{\text{حرق بوجود الاوكسجين}} CO_2\uparrow$$

ومن المعادلة يظهر أن حرق مول واحد من C ينتج مولاً واحداً من CO_2 إذن :

$$m_C = m_{CO_2}\,(mg) \times \frac{M_C\,(g/mol)}{M_{CO_2}\,(g/mol)}$$

$$m_C = 22.36\,(mg) \times \frac{12\,(g/mol)}{44\,(g/mol)} = 6.1\ mg$$

$$\%\,C = \frac{m_C}{m_{\text{المركب}}} \times 100\,\% = \frac{6.1\,(mg)}{15.24\,(mg)} \times 100\,\% = 40\%$$



تمرين 2-6

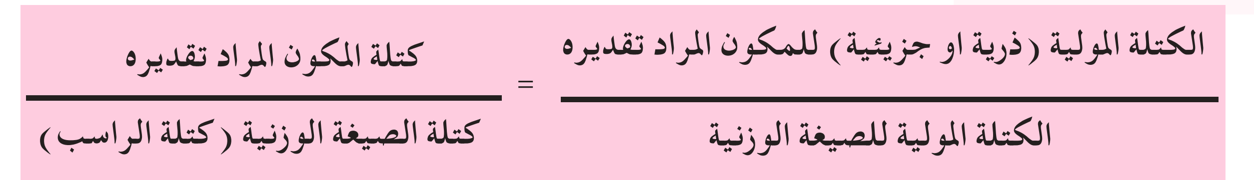
تم تحليل سبيكة النيكروم (سبيكة مكونة من عنصرين اساسيين هما النيكل والكروم اضافة الى كمية قليلة جداً من الكاربون) وزنياً بطريقة التطاير وذلك بحرق 1.4 g منها بوجود الاوكسجين. وقد وجد ان كتلة غاز ثنائي اوكسيد الكاربون المتحرر الذي تم جمعه بعد انتهاء عملية الحرق كانت تساوي 2.2 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكاربون في السبيكة.

ج: 0.043 %

2-4-6 طريقة الترسيب Precipitation Methods

مجموعة من طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائياً ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب. (أي أن لا تكون هناك خسارة أو زيادة ملحوظة في كمية المكون المراد تقديره فيها).

و تعتمد الحسابات هنا على قوانين النسبة والتناسب المعتمدة أساسا على المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل (أو مجموعة التفاعلات) وكما يأتي :



$$\frac{\text{الكتلة المولية (ذرية او جزيئية) للمكون المراد تقديره}}{\text{الكتلة المولية للصيغة الوزنية}} = \frac{\text{كتلة المكون المراد تقديره}}{\text{كتلة الصيغة الوزنية (كتلة الراسب)}}$$





بعض انواع الموازين الحساسة المستخدمة لوزن العينات المراد تحليلها

وتدعى النســــــــبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصـــيغة الوزنية (الراســــــــب) بالمعامل الوزني G_f (G من **gravimetric** وتعني وزني و f من **factor** وتعني معامــــــــل للمكون في الصيغة الوزنية) على شــــرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئـــــات المكون) المــــراد تقديره، ويمكن التعبير عن المعامل الوزني بشكل عام بالعلاقة الاتية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}}\ (g/mol)}{M_{\text{الصيغة الوزنية}}\ (g/mol)}$$

حيث ان a و b تمثلان اصغر الاعداد التي لها قيم مناسبة لجعل الصيغتين الكيميائيتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من المكون المراد تقديره. وفيما يلي بعض الأمثلة على كيفية حساب المعامل الوزني:

مثال 6–4

احسب المعامل الوزني للكلـــــور (مكون يراد تقديـــــــره) $(M = 35.5\ g/mol)$ في راسب كلوريد الفضة **AgCl** (صيغة وزنية) $(M = 143.5\ g/mol)$.

الحـــل:

في هذا المثال يعدُّ الكلور هو المكون المراد تقديره و يعدُّ **AgCl** هو الصيغة الوزنية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Cl}\ (\cancel{g/mol})}{M_{AgCl}\ (\cancel{g/mol})}$$

وبما ان كلتا الصيغتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من ذرات الكلور، لذلك تكون قيم a و b متساوية وتساوي الواحد الصحيح، لذلك فان المعامل الوزني للكلور في كلوريد الفضة G_f يحسب كالاتي:

$$G_f = \frac{35.5\ (\cancel{g/mol})}{143.5\ (\cancel{g/mol})} = 0.25$$

ويلاحظ من النتيجة ان المعامل الوزني هي قيمة عددية ليس لها وحدات.

تمرين 6–3

أكمل الجدول الاتي:

المكون المراد تقديره	الصيغة الوزنية	المعامل الوزني G_f
I	AgI	
Ni	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$	
Fe_3O_4	Fe_2O_3	
MgI_2	AgI	
$NH_4Al(SO_4)_2$	Al_2O_3	

ج: 0.54 ; 0.203 ; 0.967
0.592 ; 4.647

تمرين 6–4

احسب المعامل الوزني للحديد $(M = 56\ g/mol)$ فـــــــــي Fe_2O_3 $(M = 160\ g/mol)$.

ج: 0.7

ويستفاد من قيمة المعامل الوزني بعد حسابه بشكل صحيح في ايجادة المكون المراد تقديره بدلالة كتلة الراسب الذي تم الحصول عليه عمليا وذلك بضرب قيمته في كتلة الراسب (الصيغة الوزنية) كما هو مبين في العلاقة الاتية:

$$m_{\text{المكون المراد تقديره}}(g) = G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}}(g) \qquad (1)$$

أو يستفاد منه لحساب النسبة المئوية للمكون المراد تقديره في العينة باستعمال العلاقة الاتية:

$$\text{المكون المراد تقديره}\ \% = \frac{m_{\text{المكون المراد تقديره}}(g)}{m_{\text{العينة}}(g)} \times 100\ \% \qquad (2)$$

وبتعويض $m_{\text{المكون المراد تقديره}}$ من المعادلة (1) في المعادلة (2) نحصل على :

$$\text{المكون المراد تقديره}\ \% = \frac{G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}}(g)}{m_{\text{العينة}}(g)} \times 100\ \%$$

مثال 6-5

تم ترسيب 3.164g من اوكزالات الكالسيوم، ثم تم احراقها بشكل تام، ما كتلة اوكسيد الكالسيوم الناتجة عن عملية احتراقها.

الحـــل:

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة التي تمثل عملية الحرق

$$CaC_2O_4(\text{صلب}) \xrightarrow{\text{حرق}} CaO\ (\text{صلب}) + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

ثم يحسب المعامل الوزني لاوكسيد الكالسيوم CaO (M= 56 g/mole) في أوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 (M= 128 g/mole). ويتم تحديد قيمة a = 1 و قيمة b=1 (لان عدد ذرات الكالسيوم متساوية في الصيغتين).

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{CaO}\ (g/mol)}{M_{CaC_2O_4}\ (g/mol)} = \frac{56\ (g/mol)}{128\ (g/mol)} = 0.4375$$

وللحصول على كتلة CaO تضرب قيمة المعامل الوزني المحسوب في كتلة CaC_2O_4 و بحسب العلاقة الاتية:

$$m_{CaO}(g) = G_f \times m_{CaC_2O_4}(g)$$

ونجد كتلة اوكسيد الكالسيوم الناتجة كالاتي:

$$m_{CaO}(g) = 0.4375 \times 3.164\ (g) = 1.384\ g$$

تمرين 6-5

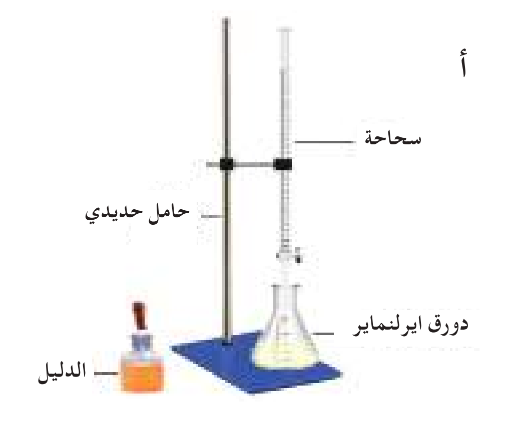
تمت معاملة 120 mg من مركب عضوي مع حامض النتريك، ثم اضيف الى محلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كميا على هيئة كلوريد الفضة. احسب النسبة المئوية للكلور Cl (M = 35.5 g/mol) في المركب اذا علمت ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153 mg والكتلة المولية لكلوريد الفضة 143.5 g/mol .

ج: 31.5 %

5-6 التحليل الحجمي Volumetric Analysis

يعدُّ التحليل الحجمي من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي تعتمد بالأساس على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي (ذي تركيز معلوم بدقة) عند تفاعله كميا مع محلول المكون المراد تقديره (محلول ذو تركيز مجهول). يدعى المحلول ذو التركيز المعلوم بدقة بالمحلول القياسي وهو لذلك يعرف على انه ذلك المحلول الذي يحوي حجماً معيناً منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات و عدد غرامات ....الخ). وبعد إكمال عملية التحليل الحجمي، يمكن حساب كمية المكون المراد تقديره من معرفة حجم المحلول القياسي المستهلك في التفاعل وحسب قوانين التكافؤ الكيميائي.

1-5-6 عملية التسحيح Titration





الشكل 6-1

أ- الأدوات المستعملة في عملية التسحيح.

ب- تغير لون دليل الفينولفثالين من عديم اللون الى الوردي عند $pH \approx 10$.

تنجز - غالباً- عملية التحليل الحجمي في المختبر عن طريق قياس حجم احد المحاليل (القياسي مثلا) اللازم ليتفاعل كميا مع حجم معين من المحلول المجهول، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة. تجرى هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من حاوية على شكل انبوبة زجاجية مدرجة، مصممة لهذا الغرض، تدعى السحاحة (**Burete**) إلى المحلول المجهول الموجود في دورق مخروطي يسمى بدورق ايرلنماير [الشكل (**6-1**)]. وتدعى عملية الإضافة هذه والتي تستمر لحين اكتمال التفاعل بين الكاشف الكيميائي المضاف والمكون المراد تقديره بعملية التسحيح، اما النقطة التي يكتمل فيها التفاعل في عملية التسحيح فتدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (**Equivelent point**). تحدد هذه النقطة عمليا من خلال حدوث تغير ما في إحدى صفات المحلول (كتغير لون المحلول أو تكون راسباً) يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة، ولهذا الغرض عادة ما تضاف كواشف كيميائية تساعد في ذلك تدعى الدلائل (**Indica-tors**) وهي مواد كيميائية لاتشترك عادة في تفاعل التسحيح بل يتغير لونها أو إحدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة التكافؤ النظرية أو بالقرب منها، ولهذا السبب تدعى النقطة التي يحدث عندها هذا التغير و إيقاف عملية التسحيح (الإضافة من السحاحة) بنقطة نهاية التفاعل (**End point**) والتي يفترض من الناحية النظرية ان تنطبق مع نقطة التكافؤ النظرية، ولكن قد يحصل اختلاف بسيط بين النقطتين (النظرية والعملية) حيث يمثل ذلك خطأ التسحيح.

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية التي يمكن استعمالها بنجاح في عمليات التسحيح، لانطباق الشروط السابقة عليها، إلى أربعة أقسام هي:

1. تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل): يتضمن هذا النوع تسحيح محلول لقاعدة قوية (أو المحاليل الناتجة من التحلل المائي لأملاح الحوامض الضعيفة) مقابل محلول قياسي لحامض قوي أو بالعكس أي تسحيح محلول

لحامض قوي (أو المحاليل الناتجة من التحلل المائي لأملاح القواعد الضعيفة) مقابل محلول قياسي لقاعدة قوية، حيث يتحد ايون الهيدروجين مع ايون الهيدروكسيد لتكوين الماء.

2. تفاعلات التأكسد و الاختزال: يتضمن هذا النوع جميع التفاعلات التي يحدث فيها تغير للأعداد التاكسدية للمواد المشتركة فيها (تتضمن انتقال الكترونات)، ويكون فيها المحلول القياسي إما عاملاً مؤكسداً أو عاملا مختزلاً.

3. تفاعلات الترسيب: يتضمن هذا النوع اتحاد الايونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين رواسب بسيطة كما هو في تفاعل ايون الفضة مع ايون الكلوريد.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$

راسب

4. تفاعلات تكوين معقد: يتضمن هـذا النوع اتحاد أيونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين مركبات معقدة (يتضمن الاتحاد تكوين آصرة تناسقية) ذائبة في المحلول ولكنها قليلة التفكك مثل التفاعل الاتي:

$$2\,CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

مركب معقد ذائب

> **انتبه !**
>
> تعرفت سابقاً على معنى مصطلح التحلل المائي للاملاح المشتقة من الحوامض والقواعد الضعيفة. وكذلك على معنى عمليتي التأكسد والاختزال والاستفادة من تفاعلاتها في عملية التحليل الكيميائي.

2-5-6 طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح

يعرف المحلول القياسي، كما عرفنا سابقاً، على انه ذلك المحلول الذي يحوي حجم محدد منه على كتلة معلومة من الكاشف المذاب فيه. وهناك طرائق كثيرة للتعبير عن تركيز المحلول، ومن اهم تلك الطرائق الشائعة الاستعمال في التحليل الحجمي هي:

التركيز المولاري (M)

المحلول ذو تركيز واحد مولاري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مول واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول، اي ان:

$$M\,(mol/L) = \frac{n(mol)}{V(L)} = \frac{n\,(mmol)}{V(mL)} = \frac{\frac{m\,(g)}{M\,(g/mol)}}{V(L)}$$

التركيز العياري (النورمالي) (N)

تعرفت عزيزي الطالب على طرائق مختلفة للتعبير عن تركيز مادة مذابة في محلول، وستتعرف هنا على طريقة جديدة للتعبير عن التركيز تدعى التركيز العياري (النورمالي) وهناك تعابير اخرى مختلفة ستتعرف عليها لاحقاً.

المحلول ذو تركيز واحد عياري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مكافئ غرامي واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول، اي ان :

$$N(eq/L) = \frac{Eq\,(eq)}{V(L)} = \frac{Eq\,(m\,eq)}{V(mL)} = \frac{\frac{m\,(g)}{EM\,(g/eq)}}{V(L)}$$

حيث ان Eq عدد المكافأت الغرامية و EM الكتلة المكافئة.

وكما هو معلوم فالكتلة المولية M لأي مادة تساوي مجموع الكتل الذرية للذرات التي تكون تلك المادة وهي كمية ثابتة ويعبر عنها بوحدات غرام\مول (g/mole)، اما الكتلة المكافئة EM للمادة فتمثل كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولاً واحداً من المكون الفعال (الذي يشترك في التفاعل) وهي كمية غير ثابتة وقد تتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة وهذا يعني انه يمكن أن يكون لمركب واحد أكثر من كتلة مكافئة واحدة تبعا لنوع التفاعل الذي يشترك فيه ويعبر عنها بوحدات غرام\ مكافئ (g/eq).

يستعمل التركيز العياري (النورمالي) عادة لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من المادة على مول واحد او اكثر من الصنف الفعال (الذي يشترك في التفاعل) فيها، لذلك يفضل استعماله في الحسابات التي تتضمنها طرائق التحليل الحجمي المعتمدة على التسحيح.

3-5-6 حساب الكتلة المكافئة (EM)

تختلف طريقة حساب الكتلة المكافئة لأي مركب تبعا لنوع التفاعل الذي يشترك فيه المركب وكما هو مبين فيما يأتي:

1. تفاعلات التعادل

تعرف الكتلة المكافئة للحامض على انها كتلة الحامض التي تحوي على مول واحد من ذرات الهيدروجين (1.008 g من الهيدروجين) القابلة للإبدال (الاشتراك) في التفاعل، ويمكن التعبير عن ذلك حسابيا :

$$\text{الكتلة المكافئه للحامض} = \frac{\text{الكتلة المولية للحامض}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة } (H^+)}$$

$$EM = \frac{M_a}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة } (H^+)}$$

الكتلة المكافئة للقاعدة هي كتلة القاعدة التي تحوي على مول واحد من مجاميع الهيدروكسيد القابلة للإبدال (أي على 17.0081g من جذر الهيدروكسيد المتأين).

$$EM = \frac{M_b}{\text{عدد مجاميع الهيدروكسيد } (OH^-) \text{ المتأينة}}$$

أما الأملاح المشتقة من حوامض ضعيفة وقواعد قوية او بالعكس، والتي تعاني من تحلل مائي، فيمكن حساب كتلها المكافئة عند اشتراكها في هذا النوع من التفاعلات وذلك بكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعلها مع الحامض أو القاعدة و إيجاد عدد المولات التي تكافئها من الحامض أو القاعدة واستعماله لغرض حساب الكتلة المكافئة كما هو في المثال التالي:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

ملح لحامض ضعيف

$$\text{الكتلة المكافئة لـ } Na_2CO_3 = \frac{\text{الكتلة المولية للملح } Na_2CO_3}{\text{عدد مولات الجزء الفعال من الحامض (عدد مولات } H^+)} = \frac{\text{الكتلة المولية للملح } Na_2CO_3}{2}$$

$$EM_{Na2CO3} = \frac{M_{Na2CO3}}{2}$$

2. تفاعلات الترسيب و تفاعلات تكوين المعقد

الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل الترسيب هي تلك الكتلة من المادة التي تحوي أو تتفاعل مع مول واحد من ايون موجب أحادي الشحنة (الذي يكافئ 1.008 g من الهيدروجين) وعليه:

$$\text{الكتلة المكافئة} = \frac{\text{الكتلة المولية للمادة}}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}}$$

$$EM = \frac{M}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}}$$

اما الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل تكوين معقد (الذي يكون فيه الجزء الفعال من المادة هي المزدوجات الالكترونية) فتمثل كتلة المادة التي تهب او تكتسب مزدوج الكتروني وعليه:

$$EM = \frac{M}{\text{عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة او المكتسبة}}$$

3. تفاعلات التأكسد والاختزال

تعرف الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد او العامل المختزل على انها تلك الكتلة من الكاشف التي تتفاعل أو تحتوي على 1.008 g من الهيدروجين او 8.000 g من الاوكسجين، فعلى سبيل المثال يمكن حساب الكتل المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم اللتين تشتركان في تفاعلات التأكسد والاختزال كما يلي :

لحساب الكتلة المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ وثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ يكتب تفاعل افتراضي لتعيين كمية الاوكسجين الذي يتضمنه تفاعل كل جزيء منهما وكما يأتي :

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2O + 2MnO + 5O$$

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

انتبه !

الحرف (η) اللاتيني يُقرأ (إيتا).

انتبه !

لقدتم اختيار الرمز (η) كعدد مولات الجزء الفعال من المادة للتمييز بينه وبين عدد المولات (n).

وهذا يعني أن جزيئتين من برمنكنات البوتاسيوم تنتج 5 ذرات من الاوكسجين ولذلك يمكن حساب الكتلة المكافئة لهذه المادة باستعمال العلاقة الاتية :

$$\text{الكتلة المكافئة لـ } KMnO_4 = \frac{\text{الكتلة المولية} \times 2}{10}$$

وبنفس الطريقة نستنتج إن الكتلة المكافئة لـ $K_2Cr_2O_7$:

$$\text{الكتلة المكافئة لـ } K_2Cr_2O_7 = \frac{\text{الكتلة المولية}}{6}$$

ولتبسيط المسألة، يمكن بشكل عام حساب الكتلة المكافئة لأية مادة تشترك في تفاعلات التأكسد والاختزال على وفق العلاقتين الحسابيتين الاتيتين :

$$\text{الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد} = \frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}}$$

$$\text{الكتلة المكافئة للعامل المختزل} = \frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة}}$$

يتضح مما سبق أن الكتلة المكافئة للمادة تساوي كتلتها المولية مقسومة على عدد (η)، يمثل عدد مولات الجزء الفعال من المادة (الذي يشترك في التفاعل)، ولهذا فعند تحديد الجزء الفعال في المادة (بالاعتماد على نوع التفاعل الذي تشترك فيه المادة) يمكن تعيين قيمة (η) حيث تكون قيمته ≥ 1 . ويمكن كتابة علاقة عامة تربط بين الكتلة المكافئة و الكتلة المولية للمادة.

$$EM = \frac{M(g/mol)}{\eta(eq/mol)} = \frac{M}{\eta} \quad (g/eq)$$

مثال 6-6

عند استعمال حامض الكبريتيك في تفاعلات التعادل تكون قيمة $\eta = 2$ eq / mol . احسب عيارية محلول هذا الحامض تركيزه 0.23 mol / L.

الحــل :

يتضح من مراجعة مصطلحات مكافئ وكتلة مكافئة وتركيز عياري هي مناظرة لمصطلحات مول و كتلة مولية و تركيز مولاري. ومن مراجعة العلاقتين الرياضيتين الخاصتين بحساب عيارية و مولارية المحلول، يتبين انه بالامكان ايجاد عيارية محلول بشرط معرفة مولاريته و قيمـــة (η eq / mol) بحسب العلاقة التالية :

$$N\ (eq/L) = \eta\ (eq/mol) \times M\ (mol/L)$$

لذلك :

$$N = 2\ (eq/\cancel{mol}) \times 0.23\ (\cancel{mol}/L) = 0.46\ eq/L.$$

تمرين 6-6

ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ($M = 294\ g/mol$) لتحضير محلول بحجم 2 L وتركيز 0.12 N من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد بحسب التفاعل التالي؟

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$$

ج : 11.76 g

6-5-4 حساب نتائج التحليل الحجمي

إن الهدف من إجراء أي عملية تحليل حجمية، بطريقة التسحيح، هو إضافة محلول قياسي بكمية مكافئة كيميائيا للمادة مجهولة الكمية، وهذا الشرط يتحقق في عملية التسحيح، كما هو معلوم، فقط عند نقطة معينة في عملية التسحيح تدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (النقطة التي تتكافأ عندها كمية المادة القياسة مع كمية المادة المراد تقديرها في تفاعل التسحيح) ويمكن تعيين هذه النقطة عمليا بتحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية) وهي النقطة التي تتغير فيها احدى صفات المحلول كاللون مثلا.

يستخدم الكيميائيون عادة التركيز العياري (النورمالي) للتعبير عن التراكيز عند تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح، والذي يعتمد في الأساس، كما تعلمنا، على الكتلة المكافئة للمواد في الحسابات المتعلقة بالتحليل الحجمي.

يبين المثال الاتي عملية تحليل حجمية، بالاعتماد على عملية التسحيح، والحسابات اللازمة لإيجاد كتلة هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ ($M = 171\ g/mol$) في عينة وذلك باتباع الخطوات الاتية :

1. إذابة هذه العينة في الماء المقطر بشكل تام، ثم إكمال حجم المحلول الناتج إلى 25 mL بالماء المقطر في دورق حجمي (تستعمل هذه الأداة لقياس حجم المحلول المحضر بشكل دقيق).
2. تجرى عملية التسحيح وذلك بنقل 20 mL من المحلول المحضر للعينة، باستعمال ماصة (وهي أداة تستعمل لنقل حجم من المحلول مقاس بشكل دقيق)، إلى دورق مخروطي ذي حجم مناسب.
3. إضافة بضع قطرات من محلول دليل المثيل الأحمر، وهي مادة عضوية خاملة

تمرين 6-7

احسب كتلة المذاب الموجود في كل من المحاليل الاتية :

1. 350 mL من 0.125 M نترات الفضة والكتلة المولية لهـا 170 g/mol .
2. 250 mL من 0.1N محلول البوراكـــس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ($M = 381\ g/mol$) ويستعمل حسب التفاعل الاتي :

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

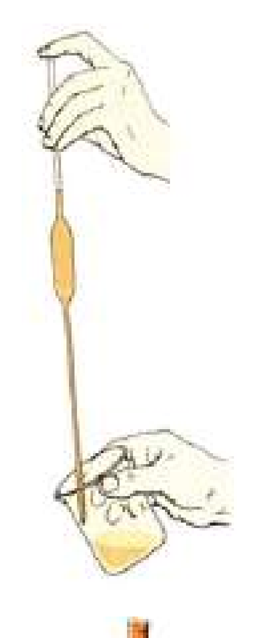
ج : 1. 7.44 g ; 2. 4.76 g

لا تشترك في تفاعل التسحيح، يتغير لونها من الأصفر إلى الأحمر عند نقطة نهاية هذا التفاعل نتيجة لتغير قيمة pH للمحلول، فيتلون المحلول باللون الاصفر.

4. بدء عملية تسحيح محلول هيدروكسيد الباريوم (الموجود في الدورق المخروطي) مقابل محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي (ذو تركيز 0.098 M او 0.098 N)، وذلك بالإضافة التدريجية لمحلول هذا الحامض، الموجود في سحاحة، إلى محلول العينة، الموجود في الدورق المخروطي مع التحريك المستمر لمزج المحلولين بشكل جيد. وقد تطلب إضافة 22.4 mL من محلول الحامض لحين تغير لون المحلول (لون الدليل المضاف اليه) من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر (أي الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل).

5. الحسابات:

من المعلوم انه عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)، تتكافأ كمية المادة المجهولة (المطلوب قياسها) مع كمية المادة القياسية. يمكن التعبير عن كمية أي مادة مذابة في محلول (معبرا عنها بدلالة عدد المولات او بعدد المكافئات الغرامية ... الخ) وذلك بضرب حجم المحلـول (mL) × تركيز المحلول (معبرا عنه بوحدة mol / L أو eq / L على التوالي)، اي ان:



كمية المادة المذابة في المحلول $(mmol) = V_{\text{المحلول}}\,(mL) \times M\,(mmol/mL)$

وان

كمية المادة المذابة في المحلول $(meq) = V_{\text{المحلول}}\,(mL) \times N\,(meq/mL)$

وبشكل عام وفي اي عملية تسحيح، فعند الوصول الى نقطة نهاية التفاعل يمكن كتابة العلاقة الاتية:

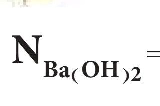
كمية المادة المجهولة = كمية المادة القياسية

عدد ملي مكافئات (meq) المادة المجهولة = عدد ملي مكافئات (meq) المادة القياسية

$$(N \times V)_{HCl} = (N \times V)_{Ba(OH)_2}$$

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = N_{Ba(OH)_2} \times V_{Ba(OH)_2}$$

$$0.098\,(meq/mL) \times 22.4\,(mL) = N_{Ba(OH)_2} \times 20\,(mL)$$



ومن هذه العلاقة يمكن حساب التركيز العياري لمحلول $Ba(OH)_2$.

$$N_{Ba(OH)_2} = \frac{0.098\,(meq/mL) \times 22.4\,(\cancel{mL})}{20\,(\cancel{mL})} = 0.1097\ meq/mL = 0.1097\ eq/L$$

ولحساب كتلة المادة المذابة في حجم معين من المحلول (الحجم المستعمل لاذابة العينة يساوي $25\ mL$)، تحسب اولا الكتلة المكافئة لهيدروكسيد الباريوم كالاتي:

التفاعل المستعمل في التسحيح

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

نستنتج من هذا التفاعل ان قيمة $\eta = 2\ eq/mol$، لذلك:

$$EM_{Ba(OH)_2} = \frac{EM_{Ba(OH)_2}}{\eta} = \frac{171\ (g/\cancel{mol})}{2\ (eq/\cancel{mol})} = 85.5\ \ g/eq$$

$$N\ (eq/L) = \frac{Eq\ (eq)}{V\ (L)} = \frac{\dfrac{m\ (g)}{EM\ (g/eq)}}{\dfrac{V\ (mL)}{1000\ (mL/L)}}$$

وباعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج:

$$m\ (g) = \frac{N(eq/L) \times V\ (mL) \times EM\ (g/eq)}{1000\ (mL/L)}$$

$$m\ (g) = \frac{0.1097\ (\cancel{eq}/\cancel{L}) \times 25\ (\cancel{mL}) \times 85.5\ (g/\cancel{eq})}{1000\ (\cancel{mL}/\cancel{L})}$$

$$m\ (g) = 0.235\ g$$

مثال 6–7

في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ $(M = 90\ g/mol)$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، تطلب تسحيح $0.1743\ \ g$ من عينة غير نقية لهذا الحامض إضافة $39.82\ \ mL$ من $0.09\ \ M$ من محلول القاعدة للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة.

الحـــل:

معادلة التفاعل هي:

$$2NaOH + H_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

تظهر المعادلة الكيميائية الموزونة ان مول واحد من الحامض يكافئ مولين من القاعدة، وهذا يعني انه عند نقطة نهاية التفاعل:

$$(mmol)\ H_2C_2O_4 = \frac{1}{2} \times (mmol)\ NaOH$$

تمرين 6–8

تســـــتعمل برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في تفاعلات التأكسد والاختزال، فاذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لتنتج MnO_2، ما قيمة η لبرمنكنات البوتاسيوم وكم هي عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري يساوي $0.05\ M$.

ج: 3 ; $0.15\ \ eq/L$

تمرين 6–9

تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الاتي:

$$Ni^{2+} + 4CN^- \longrightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

فاذا علمت ان $160\ \ mg$ من العينة قد استهلكت في تسحيح $38.3\ \ mL$ من محلول KCN القياســـــــي بتركيز $0.137\ N$ للوصول الى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لأوكسيد النيكل Ni_2O_3 $(M=165\ \ g/mol)$ فـــي العينة.

ج: $67.5\ \%$

تحسب كمية (mmol) هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة:

$$(mmol_{NaOH}) = V_{\text{المحلول}}(mL) \times M(mmol/mL)$$

$$mmol_{NaOH} = 39.82\ (mL) \times 0.09\ (mmol/mL)$$

$$= 3.584\ mmol$$

ومن كمية NaOH يمكن حساب كمية حامض الاوكزاليك المتفاعل والمكافئ لهيدروكسيد الصوديوم:

عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)

نصف كمية هيدروكسيد الصوديوم = كمية حامض الاوكزاليك

$$(mmol\ H_2C_2O_4) = \frac{\text{كمية هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة}}{2}$$

$$\frac{3.584\ mmol}{2} = 1.79\ mmol = 1.79 \times 10^{-3}\ mol$$

$$M(mol/L) = \frac{\frac{m(g)}{M(g/mol)}}{V(mL)}$$

وباعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج:

$$m(g) = M(mol/L) \times V(L) \times M(g/mol)$$

يعوض في هذه العلاقة عن حاصل ضرب حجم المحلول (L) × تركيزه المولاري (mol/L) بكمية الحامض معبرا عنه بعدد مولاته (mol).

$$m(g) = 1.79 \times 10^{-3}\ (mol) \times 90\ (g/mol) = 0.16\ g.$$

وتحسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة غير النقية بعد ذلك حسب العلاقة الاتية:

$$\%\ H_2C_2O_4 = \frac{m_{H_2C_2O_4}(g)}{m_{\text{العينة}}(g)} \times 100$$

$$= \frac{0.16\ (g)}{0.1743\ (g)} \times 100 = 91.8\ \%$$

انتبه !

عند الاعتماد على استعمال التركيز المولاري في تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح يتم الاعتماد على المعادلة الكيميائية الموزونة في تحديد الكميات المتكافئة من المحلول القياسي و محلول المكون المراد تقديره. ولكن عند استعمال التركيز العياري لنفس الغرض يمكن مباشرة تطبيق العلاقة الاتية عند نقطة نهاية التفاعل دون الحاجة لكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

ولهذا السبب يفضل استخدام التركيز العياري للتعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح.

تمرين 6-10

تمت معايرة 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH (M=60 g/mol) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.225 N، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 mL . احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة.

ج: 47.34 %

6-6 التحليل الآلي

تمت صناعة العديد من أجهزة التحليل التي تعتمد في عملها على المفاهيم المتشعبة في شتى حقول العلم. فعلى سبيل المثال؛ أدى قياس الخواص الفيزيائية لمحلول العينة مثل قياس توصيل المحلول (Conductivity) او قياس جهد القطب المغمور في المحلول أو مقدرة المحلول على امتصاص الضوء او مقدرته على انبعاث الضوء أو محاولة فصل مكونات المحلول عن بعضها بعضاً. ومن ثم التعرف على كل تلك المكونات أو بعضها. كل هذا أدى إلى ظهور أجهزة متكاملة تستخدم في تعيين تركيز العديد من المواد في عينات مختلفة. وقد أدى تطور الحاسوب والرقائق الإلكترونية إلى تحسين حساسية طرائق التحليل الآلي وسهولة الحصول على النتائج، كما أن تطور طرائق الفصل الكروماتوغرافي جعل التعرف على مكونات العديد من المركبات الموجودة في مخلوط واحد عملاً سهلاً ميسوراً وبدقة ممتازة.

7-6 مكونات الجهاز المستخدم في التحليل

تعتمد طرائق التحليل الآلي في عملها على ظهور إشارة لها علاقة مباشرة أو غير مباشرة بنوع وتركيز المادة المراد تحليلها. وأغلب الإشارات التي يمكن تسجيلها تنتج عن تحرك في إلكترونات المادة المراد تحليلها، حيث إن معظم أجهزة التحليل الكيميائي تعتمد إما على استخدام الطيف الضوئي أو على مرور التيار الكهربائي. وعلى هذا الاساس هناك نوعان من الإشارات الكهربائية والطيفية. لذا طرائق التحليل الآلي يمكن تصنيفها إلى نوعين رئيسيين هما طرائق كهروكيميائية وطرائق طيفية.

والجهاز المستخدم في التحليل يتكون من مصدر إما للضوء أو لخاصية كهربية كالتيار أو الجهد، ثم من خلية توضع بها العينة المراد تحليلها، ومن مقدر للإشارة الناتجة، ثم من قارىء لهذه الإشارة.

ويبين الجدول 6–2 أنواع الإشارات وطرائق التحليل الآلي:

الجدول 6–2 الإشارات الناتجة من طرائق التحليل الآلي

الإشارة	طريقة التحليل
جهد القطب	طريقة فرق الجهد.
الشحنة الكهربائية	الكولوميتري.
التيار الكهربائي	البولاروغرافي، الفولتمتري.
المقاومة الكهربية	طريقة التوصيل.
انبعاث ضوئي	المطيافية الانبعاثية، الاشعة السينية (X–Ray)، الاشعة فوق البنفسجية UV، المرئية، الفلورة.
امتصاص ضوئي	طرائق الامتصاص الطيفي وتشمل الاشعة فوق البنفسجية، المرئية، الاشعة السينية، الرنين الالكتروني، الرنين النووي المغناطيسي، الاشعة تحت الحمراء.
الكتلة– الشحنة	مطياف الكتلة.

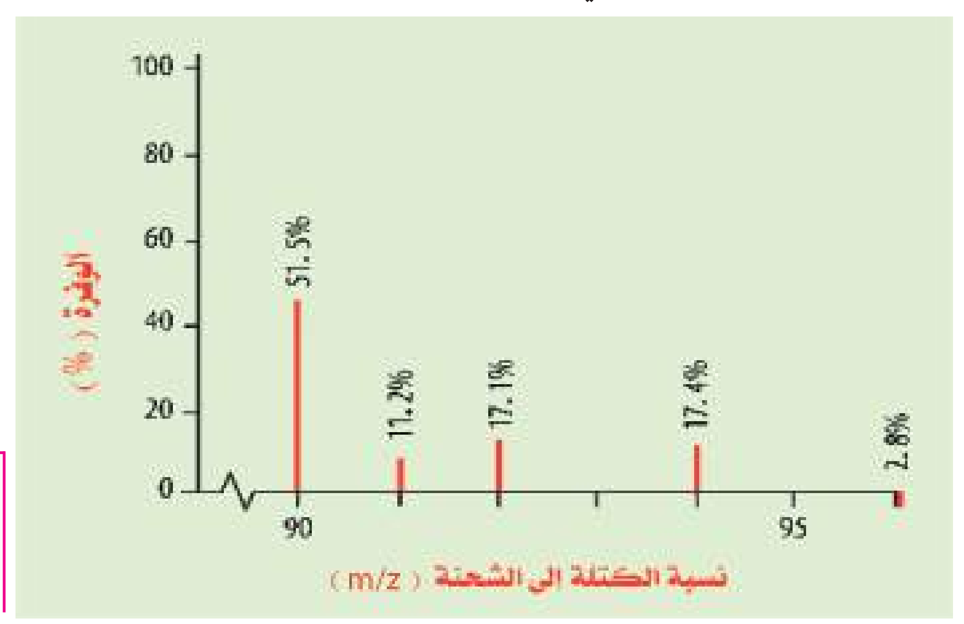
8-6 بعض الاجهزة التقنية

1-8-6 مطياف الكتلة Mass Spectrum (MS)

جهاز يستخدم لحساب قيم الكتل الذرية النسبية للعناصر وكذلك النسبة المئوية لوفرة نظير العنصر. وهو من الاجهزة المتطورة جداً ويشتمل على هندسة كهربائية وميكانيكية والكترونية ويتحكم في كل هذا نظام حاسوبي متطور ونظراً لغلو ثمنه فلا يوجد الا بمعامل الاكاديميات العلمية والمعامل الصناعية الكيميائية ولقد ارسل مطياف الكتلة الى الفضاء الخارجي.

تمرين 6-11
ما اساس عمل جهاز مطياف الكتلة؟

ان اساس عمل الجهاز يتم عن طريق فصل الذرات ذات الكتل المختلفة عن بعضها البعض حيث تحول الذرات اولاً الى ايونات احادية الشحنة موجبة بقذف عينه من العنصر في حالته الغازية بالالكترونات العالية الطاقة وعند اصطدامها بذرة العنصر فان الاصطدام يؤدي الى فقدانها لالكترون واحد فيتكون الايون الموجب الاحادي تتنافر هذه الايونات الموجبة بالاقطاب الموجبة التي تساعد على تسريع اشعاع الايونات الموجبة ويمرر هذا الاشعاع من خلال مجال مغناطيسي وتنحرف الايونات حسب كتلتها لان المجال يسبب انحرافاً للايونات الاخف اكبر من الايونات الاثقل وبالتالي يحدث الفصل وتستخدم ايضاً مجسات مناسبة لقياس الوفرة النسبية لكل نظير وكلما زاد عدد الايونات التي لها نفس الكتلة زاد التيار الكهربائي ونتائج هذه القياسات تظهر على شاشة الحاسوب كرسم بياني للوفرة مقابل الكتلة كما مبين في الشكل (6-2).



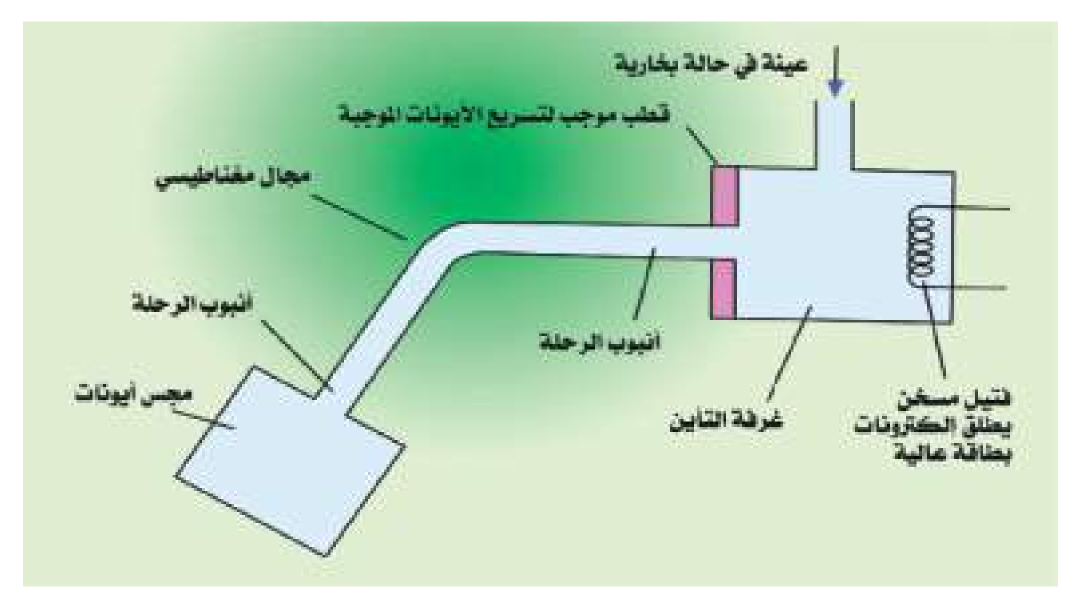
الشكل 6-2
طيف الكتلة للزركونيوم Zr.

من التطبيقات التحليلية لمقياس طيف الكتلة

1- الكشف عن الملوثات التي تسببها الكيميائيات العضوية الاصطناعية او الزراعية التي تاخذ طريقها الى المجاري المائية وعند مستويات اقل من التي تضرنا وبدرجة عالية بالدقة.

2- تعيين الكميات القليلة جدا من العقاقير التي يستخدمها الرياضيون من خلال اخذ عينة من الدم او البول.

والشكل (6-3) يمثل رسم مبسط لمطياف الكتلة.



الشكل 6-3
مطياف الكتلة.

6-8-2 مطياف الاشعة تحت الحمراء

Infrared Spectrophotometer (IR)

جهاز يستخدم لتعيين العناصر الكيميائية في المركبات قيد الدراسة او المجهولة التركيب او التمييز بين المركبات العضوية المختلفة. ويجب ان يمتلك الجزيء عزم ثنائي القطب لكي يكون فعال في مطيافية الاشعة تحت الحمراء.

عند امرار شعاع من الاشعة تحت الحمراء خلال المادة المراد التعرف عليها يحدث تداخل بين المجال الكهربائي للاشعة تحت الحمراء مع المجال الكهربائي المتولد من عزم ثنائي القطب واذا توافق تردد المجالين فان الجزيء يمتص هذا الشعاع فينتقل من مستوى اهتزازي واطى الى مستوى اهتزازي اعلى وعند فقدانه للطاقة ورجوعه الى مستوى اهتزازه الاول يحصل انبعاث للضوء تحت الاحمر حيث يمكن لكاشف حساس تسجيله وتسجل تلك البيانات على جهاز حاسوب يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الاشعة تحت الحمراء. ولقراءة هذه الرسوم اتفق الكيميائيون العاملون في نطاق مطيافيه الاشعة تحت الحمراء على استخدام وحدة رقم الموجه وهي عدد الموجات في سنتمتر فيمكن قياس درجة التبلمر في صناعة البوليمر وذلك بقياس التغييرات في طبيعة او كمية روابط معينة عند تردد معين مع مرور الزمن .

تمرين 6-12
ما المقصود برقم الموجة؟

يوجد ارتباط وثيق بين قمم الامتصاص الاهتزازي وتركيب المجاميع الوظيفية المسؤولة عن هذا الامتصاص ومنه يمكن الاستدلال على وجود هذه المجاميع في المركب حيث ان لكل من هذه المجاميع حزم امتصاص او ترددات معينة تدل عليها ويتم تشخيص المركب العضوي على منطقتين متميزين في طيفها هما منطقة ترددات المجاميع ومنطقة العنصر النقي (بصمة الاصابع للعنصر) تقع منطقة تردد المجاميع عند الطول الموجي (2.5 الى 8) مايكرومتر اي العدد الموجي $1450-4000\ cm^{-1}$ ويكون الامتصاص ناتج من مجاميع تتكون من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة، وهذه الاهتزازات تكون من النوع الامتطاطي وتستخدم الكشف عن هذه المجاميع ويمكن ان يتأثر موقع المجموعة الواحدة في هذه المنطقة حسب موقع المجموعة او المجاميع المجاورة لها وكذلك على العوامل الفراغية.

اما منطقة طبع الاصابع فتقع عند الطول الموجي (8-15) مايكرومتر اي العدد الموجي $650-1500\ cm^{-1}$ وهي اهتزازات انحنائية ويكون الامتصاص ناتجا من

اهتزاز الجزيئة ككل وتستخدم هذه المنطقة لاثبات نوع الجزيء او المركب والجدول ادناه يبين رقم الموجه لبعض الاواصر التي تميز المركبات العضوية.

الجدول 6-3 امثلة

الاصرة	الموقع	رقم الموجة cm^{-1}	نوع حزم الامتصاص
O–H	في الكحولات الخالية من الاواصر الهيدروجينية	3670–3580	متوسطة ، قوية
O–H	في الحوامض الكاربوكسيلية المرتبطة باواصر هيدروجينية	3300–2500	متوسطة ، قوية جداً
C–O	في الكحولات والاسترات	1300–1000	قوية
C=O	في الديهايدات ، الكيتونات ، الحوامض الكاربوكسيلية والاسترات	1750–1680	قوية ، حادة

تستخدم مقاييس طيف تحت الحمراء المدرجة في العديد من الاتجاهات منها :

1–علم الطب الشرعي.

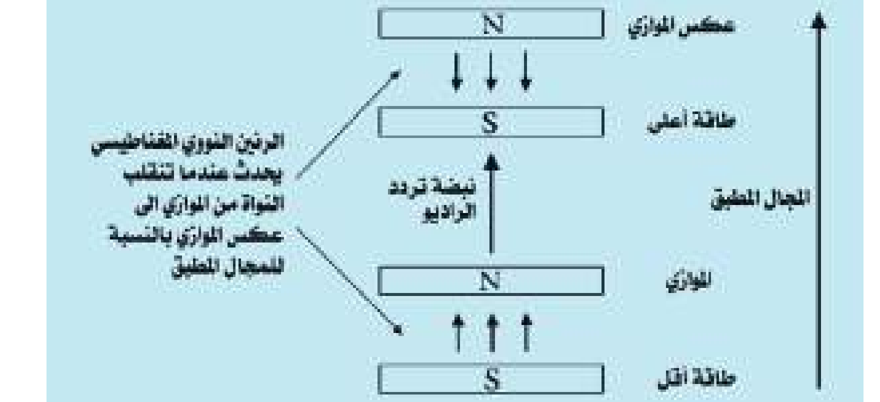
2–في الصناعة مثل التعرف السريع على القياسات المختلفة من المبلمرات وكذلك على المركبات الممتصة بالسطوح والامان في المعامل.

تمرين 6-13

على ماذا تعتمد تقنية عمل مطيافية NMR؟

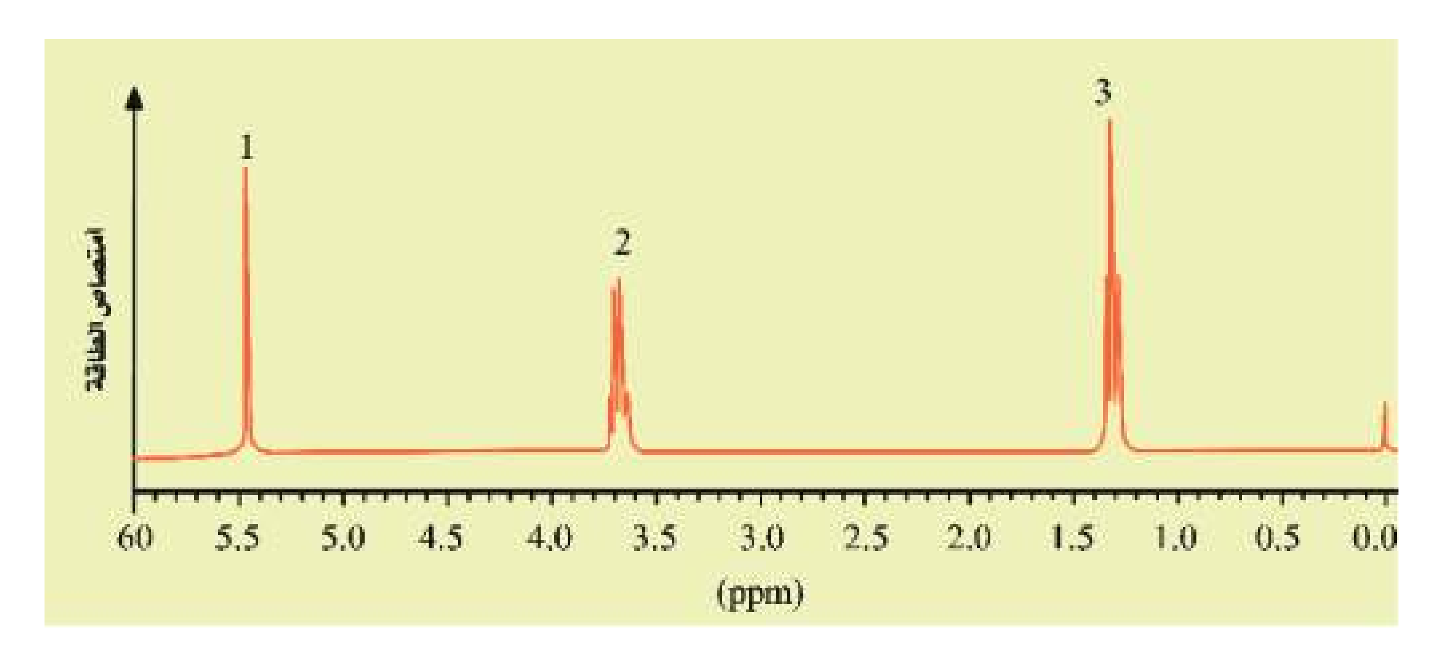
6-8-3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي NMR

تعتمد تقنية عمل مطيافية **NMR** على التداخل بين الخواص المغناطيسية لبعض الانوية ووسطها الكيميائي . فبعض انوية العناصر التي لها اعداد كتل ذرية مثل **H** لها خواص الدوران مثل الالكترونات ونتيجة لدورانها تعطي لنواتها خواص مغناطيسية فعندما توضع عينة من مركب يحتوي على مثل هذه الانوية في مجال مغناطيسي كبير فان عدد صغير من انوية العنصر تاخذ اتجاه المجال وبقية الانوية تاخذ الاتجاه المعاكس لذا تكون طاقة الانوية التي تاخذ اتجاه المجال اقل من طاقة الانوية التي تاخذ الاتجاه المعاكس وفرق الطاقة هذا يكون له نفس تردد الاشعة الكهرومغناطيسية في مدى تردد الراديو وعند تعريض العينة لنبضات اشعة تردد الراديو فان بعض انوية اتجاه المجال تنقلب بالاتجاه المعاكس وبسبب الالكترونات المحيطة بالنواة فان الطاقة اللازمة للرنين تتغير قليلا وتعتمد على الوسط الكيميائي المحيط وهذا الاختلاف هو مفتاح تعيين التركيب كما موضح في الشكل (6-4).



الشكل 6-4
انقلاب النواة من الوضع الموازي الى عكس الموازي.

مثلا نستطيع معرفة اختلاف البروتون الموجود في الايثانول صيغته CH_3CH_2OH تبين لنا اهمية استخدام NMR حيث توجد بروتونات الايثانول في ثلاث اوساط كيميائية مختلفة CH_3 و CH_2 و OH ومن خلال الرسم البياني الاتي الموضح في الشكل (6-5) :



الشكل 6-5
طيف الرنين المغناطيسي النووي عالي التقنية لمركب الايثانول.

نلاحظ وجود ثلاث قمم

1- القمة عند **5.4ppm** تمثل **H** في **OH**.

2- القمة عند **1.2 ppm** تمثل بروتونات **H** في CH_3 ونلاحظ انها تنشطر الى ثلاثة قمم.

3- القمة عند **3.7ppm** تمثل CH_2 ونلاحظ تنشطر الى اربع قمم سبب هذا الانشطار هو دوران البروتونات على ذرات الكاربون المجاورة وتزاوجه مع بعضها فالبروتون الموجود على ذرة الكاربون المجاورة ينتج فرقا صغيرا في المجال المغناطيسي على البروتون ويعتمد الفرق على عزل البروتون المجاور هل هو في اتجاه ام عكس اتجاه المجال المغناطيسي المطبق على البروتونات المتكافئة في نفس ذرة الكاربون.

التنبؤ بطيف NMR

عندما يشرع الكيميائيون في اصطناع مركب مهم يتنبئون بطيفNMR للمركب المرغوب وبعد ذلك يقارنون طيف المركب الناتج مع المركب المتوقع.

وبرامج الحاسوب الان تستطيع التنبؤ باطيافNMR من الصيغ الكيميائية حيث تعطي البروتونات الموجودة في اوساط كيميائية مختلفة الاشارة عند قيم ازاحة كيميائية مختلفة وتعطي الازاحة الكيميائية معلومات عن نوع البروتون الموجود.

6-1 ما هي مولارية و عيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة $9.5\ g$ من هذه المادة في $2\ L$ من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض- قاعدة والكتلة المولية لهيدروكسيد الباريوم تساوي $171\ g/mol$.

ج : $0.027\ M$; $0.054\ eq/L$

6-2 ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه $0.2\ M$ اللازم لتسحيح (تفاعل تأكسد واختزال) $40\ mL$ من محلول $0.1\ M$ كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي؟ معادلة تفاعل التسحيح هي:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ج : $4\ mL$

6-3 كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الأكثر شيوعا؟

6-4 عدد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها، ثم بين كيف يمكن فصل أيون النحاس عن أيون الحديديك عند وجودهما في نفس المحلول.

6-5 أكمل التفاعلات التالية مع ذكر صفات النواتج في كل مما يأتي:

$$PbCl_2 \xrightarrow{\text{ماء مغلي و } K_2CrO_4}$$

$$AgCl \xrightarrow{NH_3} \qquad \xrightarrow{HNO_3}$$

$$Hg_2^{2+} \xrightarrow{\text{مخفف } HCl} \qquad \xrightarrow{NH_3} \qquad \xrightarrow{\text{ماء ملكي}} \qquad \xrightarrow{SnCl_2} \qquad \xrightarrow{SnCl_2}$$

6-6 كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg^{2+} و Hg_2^{2+}

6-7 اكمل الفراغات الاتية:

1- ايون Cr^{3+} يصنف ضمن الايونات الموجبة للمجموعة .... ويترسب عند اضافة .... بوجود ....

2- العامل المرسب للأيونات الموجبة في المجموعة الرابعة هو .... بوجود العوامل المساعدة .... و ......

3- محلول من $Al_2(SO_4)_3$ (ملح) عيارته $0.3N$ فإن مولارية المحلول = ...

4- عند حرق $5.7mg$ من مركب عضوي هيدروكاربوني ينتج من عملية احتراقه التام $15.675mg$ من غاز CO_2 . فإن النسبة المئوية للهيدروجين في المركب = ...

6-8 كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب $1.67\ g$ من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$؟

ج : $1.283\ g$

6-9 عند حرق $5.7\ mg$ من مركب عضوي نتج $14.4\ mg$ من غاز ثنائي اوكسيد الكاربون و $2.5\ mg$ من بخار الماء. احسب النسبة المئوية للكاربون والهيدروجين في المركب والكتلة المولية للهيدروجين $2\ g/mol$ وللكاربون $12\ g/mol$ و لـ CO_2 $44\ g/mol$.

ج : $68.9\ \%$; $4.9\ \%$

6-10 ما هي مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت أن $36.7\ mL$ من محلول هذا الحامض تكافئ $43.2\ mL$ من محلول $0.236\ M$ هيدروكسيد الصوديوم؟ ج : $0.278\ M$

11-6 اختر الجواب الصحيح مع بيان السبب بوضوح :

1- قيمة η لملح كبريتات الحديد (III) $Fe_2(SO_4)_3$ المستعمل في تفاعل ترسيب أيون الرصاص هي :

أ) $4\ eq/mol$.

ب) $5\ eq/mol$.

جـ) $6\ eq/mol$.

2- يمكن فصل ايون Cu^{2+} عن ايون Ca^{2+} وذلك بإضافة :

أ) حامض HCl المخفف.

ب) إمرار غاز H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl في المحلول.

جـ) إمرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف في المحلول.

3- النسبة المئوية لمبيد الحشرات (DDT) $C_{14}H_9Cl_5$ في عينة غير نقية منه، تم تحليل 0.74 g منها وزنيا لتعطي 0.253 g من AgCl والكتلة المولية لكلوريد الفضة 143.5 g/mol والكتلة المولية لمبيد الحشرات 354.5 g/mol . والنسب المئوية كالآتي :

أ) 17 % .

ب) 19 % .

جـ) 21 % .

4- عيارية المحلول الناتج من اذابة 13 g من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ والكتلة المولية له تساوي 294 g/mol في 500 mL من الماء النقي هي :

أ) 0.53 mol /L .

ب) 0.53 eq/L .

جـ) 3.18 eq/L .

12-6 لمعايرة محلول NaOH وايجاد تركيزه بشكل مضبوط، تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو 47.1 mL . احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم جد عدد غرامات NaOH المذابة في 500 mL من هذا المحلول؟ والكتلة المولية لهيدروكسيد الصوديوم يساوي 40 g/mol .

ج : 0.3 M ; 6 g

13-6 تم ترسيب محتوى الالمنيوم ($M_{Al} = 27\ g/mol$) في عينة على هيئة اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 ($M_{Al_2O_3} = 102\ g/mole$) فوجد ان النسبة المئوية للصيغة الوزنية في العينة 16.62 % ما النسبة المئوية للألمنيوم في العينة؟

ج : 8.8 %

14-6 عينة غير نقية من اوكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 كتلتها 0.25g وتم تحليلها بطريقة التحليل الوزني فتم ترسيب الحديد فيها على هيئة راسب من اوكسيد الحديد III Fe_2O_3 فوجد ان كتلته = 0.155g ما النسبة المئوية لاوكسيد الحديد المغناطيسي النقي في العينة علماً ($M_{Fe} = 56\ g/mol$) , ($M_o = 16\ g/mol$). ج : 60 %

15-6 ما مولارية وعيارية محلول H_2SO_4 ($M_{H_2SO_4} = 98\ g/mol$) المحضر باذابة 4.9g في 500ml من الماء المقطر؟

ج : 0.1M ، 0.2N

16-6 تمت معايرة $50\ mL$ من محلول حامض HIO_3 ($M = 176\ g/mol$) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز $0.145\ N$، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ $45.8\ mL$ احسب :

أ. التركيز العياري لحامض HIO_3.

ب. ماهي عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي.

$$HIO_3 + 4FeCl_2 + 5H_3O^+ + 6Cl^- \longrightarrow 4FeCl_3 + ICl_2^- + 8H_2O$$

ج : أ. $0.13\ N$; ب. $0.52\ N$

17-6 تم تحليل أحد هاليدات الباريوم $Bax_2.2H_2O$ (حيث ان x تعني هالوجين) بطريقة وزنية وذلك باذابة $0.266\ g$ من هذا الملح في $200\ mL$ من الماء واضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لاتمام ترسيب الباريوم Ba ($M= 137\ g/mol$) على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ($M= 233\ g/mol$)

فاذا علمت ان كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي $0.254\ g$ ، مانوع الهالوجين الذي تمثله x في ملح الباريوم؟

ج : الكلور

18-6 خليط من $21.2g\ Na_2CO_3$ ($M= 106\ g/mol$) و $8g\ NaOH$ ($M= 40\ g/mol$) اذيب في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول للخليط الى ربع لتر . احسب حجم محلول حامض HCl الذي عيارته $1.6N$ اللازم لمعادلة $20ml$ من هذا المحلول القاعدي؟ ج : $30ml$

19-6 اذيب $4.29g$ من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3\ x\ H_2O$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول الى $250mL$، فإذا علمت ان $25mL$ من المحلول الاخير يحتاج الى $15mL$ من محلول HCl عيارته $0.2N$ لمكافئته. ما عدد جزيئات الماء (x) في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم المائية؟

ج : $Na_2CO_3 . 10\ H_2O$

20-6 أذيب $2.5\ g$ من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ نقية $M\ CO_3$ (حيث ان M تمثل فلز) في $100\ mL$ من محلول حامضي تركيزه $0.6\ N$. وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافة $50\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه $0.2\ N$ لمعادلته . احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته.

ج : Ca ; $40\ g/mol$

21-6 سخن $1.146g$ من ملح البوراكس $Na_2B_4O_7.\ XH_2O$ تسخيناً شديداً فتبقى $0.606g$ من الملح اللامائي.

احسب عدد جزيئات ماء التبلور علماً بأن الكتل الذرية بوحدة g/mol لـ $Na=23$ ، $B=11$ ، $O= 16$ ، $H=1$

ج: 10 جزيئات $Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$

6-22 ما اهمية جهاز الحاسوب في عمل مطياف الاشعة تحت الحمراء ؟

6-23 نموذج غير نقي لاوكسيد الكالسيوم CaO كتلته 0.25g (M= 56 g / mol) عند معايرته مع حامض HCl عيارته 0.5N احتاج الى 17ml للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب النسبة المئوية للمادة النقية في النموذج المستعمل ؟

ج : 95.2 %

6-24 سخن 5.35g من هيدروكسيد عنصر ثلاثي التكافؤ تسخيناً شديداً فتفكك الى 4g من اوكسيد ذلك العنصر ما الكتلة الذرية للعنصر علماً أن الكتل الذرية لـ H =1g / mol ، O=16 g / mol .

ج : 56g / mol

6-25 أضيف 20 mL من محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3 N الى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI المحمض ، فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ (M= 158 g / mol) حسب التفاعل الاتي :

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$$

حيث استهلك 25 mL من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب :

أ- عيارية محلول $Na_2S_2O_3$.

ب- عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابة في 1L من هذا المحلول .

ج : أ. 0.24 N ؛ ب. 37.92 g

6-26 ما كتلة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (M = 233g / mol) التي تترسب تماماً عند مزج كمية كافية من محلول $BaCl_2$ مع 100mL من حامض الكبريتيك (M = 98g / mol) . علماً بإن 20mL من نفس الحامض تحتاج الى 16mL من NaOH تركيزها 0.10M لمعادلته .

ج : 0.932g

6-27 ما هي بعض الاتجاهات التي تستخدم فيها مقياس طيف تحت الحمراء ؟

6-28 اذكر بعض التطبيقات التحليلية التي يستخدم فيها مقياس طيف الكتلة ؟

6-29 ما آلية عمل جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء ؟

6-30 ارسم شكل تخطيطي لجهاز مطياف الكتلة ؟

6-31 احسب المعامل الوزني لـ $Na_5P_3O_{10}$ (M = 368 g / mol) في $Mg_2P_2O_7$ (M= 222 g / mol)

ج : 1.11

6-32 عند اذابة 0.5 g من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI (M= 150 g / mol) في الماء واضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على 0.744 g من يوديد الفضة AgI (M= 235 g / mol) . احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي .

ج : 95 %

الفصل السابع

7

الكيمياء الصناعية

Industrial Chemistry



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يتعرف على أهمية الكيمياء في الصناعة.
- ☐ يحدد طرائق معالجة المياه للاغراض الصناعية.
- ☐ يميز التآكل وكيفية حدوثه وكيفية السيطرة عليه.
- ☐ يبين مكونات بعض انواع الطلاء واهمية كل منها.
- ☐ يَتعرف على بعض المواد المهمة صناعياً.
- ☐ يفسر اهمية العامل المساعد في الصناعة.

1-7 الكيمياء الصناعية

تعتبر الكيمياء الصناعية من اوسع العلوم ولها دور في الصناعة، والعمليات الهندسية الاخرى. وفي الاغلب لا تخلو صناعة من عملية كيميائية، قد تكون بناءة، وفي بعض الاحيان قد تؤدي الى اضرار تركيبية، او بيئية، او صناعية. كما ان تطوير المركبات الكيميائية، او الاستفادة من الخامات الطبيعية كالبترول، او الاجهزة الهندسية المتطورة، سواء في البحث العلمي او عمليات التحليل الكيميائي للاسراع والدقة في تشخيص المواد، او معرفة تركيبها الكيميائي. كل ذلك وغيرها يدخل في تفاصيل الصناعات الكيميائية.

هل تعلم

في بعض الاغراض الصناعية او الهندسية تستعمل المياه الطبيعية وحتى مياه البحر بدون اية معالجة وفي حالات اخرى يتطلب معالجة المياه للحصول على مواصفات أدق من المواصفات المطلوبة في مياه الشرب. واية طريقة لمعالجة المياه تعتمد على ازالة الايونات غير المرغوبة بالترسيب.

2-7 معالجة المياه للاغراض الصناعية

تحتوي المياه الموجودة في الطبيعة على عدد من المواد الكيميائية (عضوية ولاعضوية) مذابة او عالقة قد تؤدي للاخلال باتزان البيئة المائية وبالتالي تضر بالانسان والكائنات الحية الاخرى. مع تنامي الصناعات أخذ الانسان يرمي بالفضلات الكيميائية في الانهار والبحار، وخصوصاً عند استخدام المبيدات والاسمدة الكيميائية، وكذلك الملوثات الهوائية؛ كأكاسيد الكبريت والنتروجين التي تترسب بفعل الامطار والتي تعرف بالامطار الحامضية لاحظ الشكل (7-1)، ومن ثم تأخذ طريقها بشكل مباشر او غير مباشر نحو البحار.



الشكل 7-1
الامطار الحامضية.

لقد تعرض الانسان عبر التاريخ الى الاصابة بالاوبئة بفعل تناوله للمياه الملوثة. فمرض التيفوئيد الذي اجتاح العالم في اواسط القرن التاسع عشر يعد مؤشراً عن الاخطار التي تنجم عن هذه الملوثات. وحتى يومنا هذا، يعتبر تلوث المياه السبب الرئيس في انتشار الكوليرا وغيرها من الامراض.

وهنالك العديد من الملوثات لاحظ الشكل (7-2) التي يمكن ان تسبب خطراً على صحة الانسان. فعلى سبيل المثال، يعتبر معدن الزئبق (Hg)، والذي ينتج من بعض الصناعات كفضلات، والذي يترسب في لحوم الاسماك الامر الذي يجعلها غير صالحة للاستهلاك البشري.

كذلك بالنسبة لمعدن الرصاص (pb)، والذي لا تقل سميته عن الزئبق، وكذلك معدن الكادميوم (Cd) الذي يؤثر على نخاع العظام ويسبب فقر الدم.



الشكل 7-2
ملوثات المياه .

7-2-1 الطرائق المتبعة في تنقية المياه الصناعية



كبريتات الالمنيوم .

تنقية المياه الصناعية تشمل عدد من العمليات هي :

اولاً: التخثير Coagulation

التخثير هو عملية تشكيل خثرة من المواد العالقة الموجودة في الماء . حيث يزداد حجم المواد العالقة أو تضعف ألفتها للماء الى درجة انها تترسب بسهولة بسبب :

1- تغيير قوى التنافر حول المواد العالقة مما يتيح لقوى فاندرفالز لان تعمل على جذب الجزيئات الى بعضها وتصادمها .

2- هيدروكسيدات المعادن الموجودة في الماء تترسب وتصطاد في طريقها المواد العالقة والمسببة للون .

من المواد الكيميائية المستخدمة في عملية التخثير كبريتات الالمنيوم $Al_2(SO_4)_3$ وكبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3$ ولكل عامل تخثير مجال pH خاص به .

عوامل التخثير اعلاه ذات طبيعة حامضية، وهي تتفاعل مع المواد القلوية المسببة للعكرة لتشكيل كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ أو كبريتات المغنسيوم $MgSO_4$ بالاضافة الى راسب تكون من الهيدروكسيدات .

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3MgCO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3MgSO_4 + 3CO_2$$

تمرين 7-1
ما السلوك الكيميائي الذي من خلاله تتم عملية التخثير ؟

ويكون عامل التخثير اكثر فعالية عند :

1- ضبط قيمة pH ضمن المجال المحدد للعامل.

2- ضبط درجة الحرارة.

3- وجود ايونات سالبة قوية في الماء مثل الكبريتات $(SO_4)^{-2}$ او الكلوريد (Cl^-).

4- اضافة بولي الكترولتيات.

تعتبر هذه البوليمرات من العوامل التي تساعد على توسيع مجال pH الذي يحدث عنده التخثير، كما تعمل على تقليل وقت التخثير. تكون البوليمرات، مرتفعة الكتلة المولية وذائبة في الماء. وتصنف الى مصعدية (أنودية) تعطي ايونات سالبة، وكاثودية تعطي ايونات موجبة، أو ايونية تعطي ايونات موجبة وسالبة لدى انحلالها في الماء لاحظ الشكل (7-3).



كبريتات الحديد.

تمرين 7-2

اذكر مواد تستخدم في عملية التخثير؟



الشكل 7-3
عملية تخثير المياه.



ثانياً: التلبيد Floccation

تسمى عملية اضافة الكمية المناسبة من عامل التخثر الى الماء ومزجه واتاحه الوقت الكافي لتكوين راسب هيدروكسيد الحديد III $Fe(OH)_3$ أو هيدروكسيد الالمنيوم $Al(OH)_3$ اللباده (Floccation) لاحظ الشكل (7-4).

فالتلبيد : هو عملية المزج السريع لانتشار المادة الكيميائية المخثرة في كل اطراف الماء.



الشكل 7-4
عملية تلبيد المياه.

ولذلك، تستخدم في محطات معالجة المياه وحدات مزج او خلاطات تقوم بتحريك الماء في قنوات خاصة بسرعة عالية جداً لتترك بعدها الماء في خزانات او احواض تستخدم للترسيب.

وفي حالة وجود مياه ملوثة بالمعادن الثقيلة يمكن التخلص منها، باستخدام إكسانتات السيليلوز؛ وهي مادة بوليمرية لزجة لونها برتقالي محمر. تضاف هذه المادة الى المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة للتخلص منها؛ حيث تقوم بخفض نسبة المعدن الى درجة كبيرة عن طريق استبدال ايــون الصوديوم Na^{+1} بأيون المعدن الثقيل M^{+n} وتشكيل معقد غير منحل يمكن فصله بأحدى طرائق الفصل.



اكسانتات السيليلوز

تمرين 7–3
متى تضاف اكسانتات السليلوز الى المياه الملوثة لغرض معالجتها؟

ثالثاً: الفلترة Filtration

عملية تقليل او ازالة المواد الصلبة العالقة في الماء والتي تكون موجودة في الماء اصلاً او تشكلت نتيجة لعمليات الترسيب او التخثير. وسوف نتطرق في هذا المجال الى ثلاث نقاط مهمة هي:

أ– نعومة وسط الفلترة:

ان حجم حبيبات وسط الفلترة (الذي تتم فيه عملية الفلترة) يجب ان تكون ذات مواصفات تمنع الجزيئات العالقة من المرور خلالها، وتقوم بمسكها بشكل رخو لكي يتسنى بعد ذلك عملية غسل الفلتر بشكل عكسي اضافة لتمكينها من حجز اكبر كمية من المواد العالقة كما في الشكل (7–5).


الشكل 7–5
فلاتر ناعمة الوسط.

ب– انواع وسط الفلترة:

من الانواع المستخدمة هي الكالسيت وهو كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المعالج حيث يقوم بتعديل جزء من محتوى الماء من ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2 عند pH مساوي الى 7

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

ج– اجهزة الفلترة :

هنالك عدة تصاميم للفلاتر منها

1– فلاتر الفحم المنشطة Activated Carbon Filters

وتستخدم بشكل واسع في التطبيقات الصناعية لما لها من قدرة فعالة في ازالة الطعم والرائحة واللون من الماء، إضافة الى تخليص الماء من الكلور. يستخدم في هذه الفلاتر حبيبات الفحم الفعال الذي له القدرة على امتزاز المواد العضوية وكذلك تخليص الماء من الكلور الحر بتحويله الى آيون الكلوريد لاحظ الشكل (7–6).


الشكل 7–6
فلاتر منشطة.

2- الفلاتر المغناطيسية Magnetic Filters

كل المياه الصناعية تحتوي على ايونات وشوائب يمكن أن تضر بعمل المنشأت الصناعية من خلال ترسبُها في المراجل حيث تؤدي الى مشاكل في الصناعة. تستخدم الفلاتر المغناطيسية التي تحتوي على مغناطيس دائم او مغناطيس كهربائي ليقوم بازالة الشوائب الحديدية (اكاسيد الحديد) بشكل كامل كما نلاحظ في الشكل (7-7).

هل تعلم
الامتزاز: تراكم (ايونات، ذرات، جزيئات) مادة (تسمى الممتز) على سطح مادة صلبة (تسمى الماز) وارتباطها بروابط فيزيائية او كيميائية اعتماداً على نوعية الجزيئات المرتبطة.



الشكل 7-7
فلاتر مغناطيسية.

تمرين 7-4
لماذا يجب ان تمسك الفلاتر المستخدمة الجزيئات العالقة بشكل رخو؟

3- فلاتر متعددة الاوساط Multimedia Filters

تتالف معظم هذه الفلاتر من ثلاث طبقات من اوساط الترشيح مختلفة الكثافة بحيث تكون الطبقة العليا هي الاخشن والطبقة الوسطى ذات حبيبات متوسطة الخشونة والطبقة السفلى تتالف من حبيبات ناعمة.

تمرين 7-5
ما المقصود بفلاتر متعددة الاوساط وما نوع هذه الاوساط؟

رابعاً: ازالة العسرة Water Softening

عملية ازالة جزء من ايونات الكالسيوم والمغنسيوم من الماء حيث تسبب هذه الايونات عسرة للمياه تؤدي الى استهلاك كميات كبيرة من الصابون فيها.

المواد الكيميائية المستخدمة في ازالة عسرة المياه :

1- الكلس المطفأ (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$



الكلس الحي CaO

يستخدم هذا المركب في المحطات بشكل كبير ويمكن الحصول عليه باضافة الكلس الحي (اوكسيد الكالسيوم) الى الماء

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

العسرة المؤقتة في المياه سببها بيكاربونات الكالسيوم $Ca(HCO_3)_2$ وبيكاربونات المغيسيوم $Mg(HCO_3)_2$ والتي يمكن ازالتها أما بالتسخين أو اضافة الكلس المطفأ لتترسب كاربونات الكالسيوم غير الذائبة في الماء $CaCO_3$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2O + 2CaCO_3\downarrow$$

2- كاربونات الصوديوم Na_2CO_3

تتفاعل ايونات الكالسيوم المسببة لعسرة الماء مع كاربونات الصوديوم لتعطي رواسب غير ذائبة في الماء وفق التفاعل التالي :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$



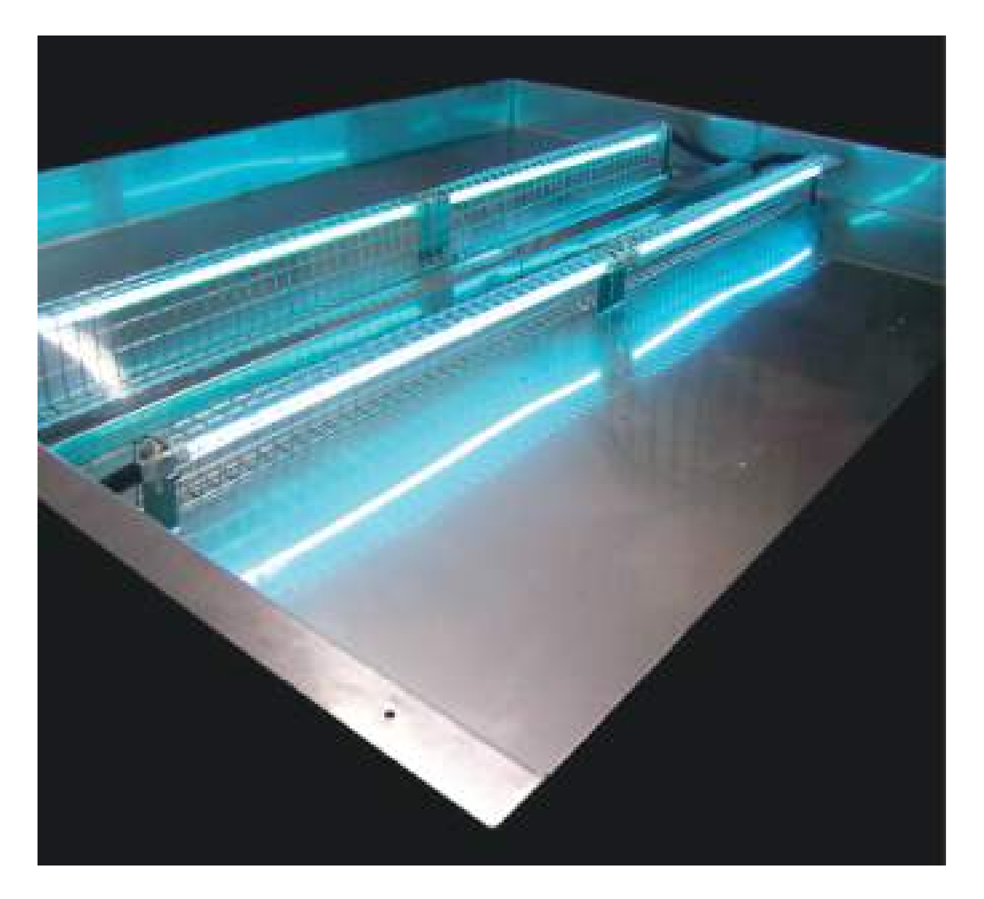
كاربونات الكالسيوم.

هل تعلم

عسرة الماء أو ما تسمى بالقساوة: تعني وصف لحالة الماء عندما تكون نسبة الاملاح المعدنية فيها عالية غالباً ما تكون املاح الكالسيوم Ca^{+2} واملاح المغنيسيوم Mg^{+2} بالاضافة الى بعض الاملاح المنحلة من البيكاربونات والكبريتات.

خامساً: التعقيم Sterilization

هو عملية القضاء على البكتريا الضارة وغيرها من العضيات التي يمكن ان تكون موجودة في الماء. لاحظ الشكل (7-8).



الشكل 7-8
عملية تعقيم المياه.

> **هل تعلم**
> ان ظهور المنظفات الصناعية التي لا تشبه الصابون تكون مركبات ذائبة مع أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم. اصبحت عسرة الماء تعتبر غير مهمة في حالة استعمال الماء في اغراض الغسيل. اما عندما يسخن الماء، فان العسرة تسبب تكوين قشرة صلبة على جدران الاوعية المنزلية وفي اجهزة التسخين وكذلك في راديترات (مشعات) السيارة.
> لذلك تعتبر ازالة العسرة من الماء ضرورية لتجنب تكوين هذه القشرة.

تستخدم الطرائق الحديثة كعوامل تعقيم كيميائية للماء ونذكر منها:

1- استخدام تقنية النانوتكنولوجي في كل مرشحات التعقيم.
2- الكلوره.
3- برمنغنات البوتاسيوم.
4- الاوزون.
5- اليود.
6- الهايبوكلورايت.
7- الاشعة فوق البنفسجية.

7-2-2 الماء في الصناعة

تستهلك مصفاة النفط (4) اطنان من الماء لتصنيع برميل واحد من النفط ويتطلب طن واحد من الفولاذ 300 طن من الماء، كما ان معمل الورق يستهلك كمية من الماء تعادل ما تستهلكه مدينة تعدادها خمسون الف نسمة.

يستعمل الماء في الصناعات المختلفة، وتحت مواصفات متباينة لاحتوائه على شوائب عالقة وذائبة، كما ان استعماله دون تصفية وتنقية ينتج عنه مشاكل متعددة في مجالات الاستعمالات المنزلية والصناعية على حد سواء فوجود المواد العالقة، يسبب التأكل الفيزيائي؛ كما وتساعد الغازات الذائبة في الماء على النمو الحيوي غير المرغوب فيه للبكتريا، وكذلك الاملاح

الذائبة بانواعها تسبب التأكل الكيميائي والترسبات القشرية. ويستعمل الماء لاغراض مختلفة منها:

اولاً : النقل الحراري

كما في عمليات التبادل الحراري لغرض التسخين او التبريد او التكثيف او التجميد وحتى في عمليات التدفئة المركزية.

ثانياً: الاذابة

يعتبر الماء مذيب جيد لكثير من المركبات الكيميائية ويفضل على غيره من المذيبات لسهولة الحصول عليه ورخصه.

ثالثاً: التفاعلات الكيميائية

يستخدم في تحضير الكثير من المركبات منها الاستيلين و حامض الفسفوريك والكبريتيك وغيرها.

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

رابعاً : نقل وحمل المواد الصلبة

تنقل الخامات الصناعية داخل المعمل وخارجه عن طريق قنوات مائية مثل البنجر السكري او باستخدام مياه الانهار لنقل جذوع الاشجار الى معامل الاخشاب والورق.

خامساً : استعمالات متفرقة

توليد الطاقة الكهربائية واطفاء الحرائق وللأغراض الصحية وغيرها.



الشكل 7-9
محطة لتصفية المياه.

3-7 التآكل

هل تعلم

عند استعمال مسامير من النحاس لتثبيت صفائح الفولاذ في محيط يساعد على التآكل لا تتآكل مسامير النحاس، ولكن الفولاذ يتآكل ويكون تآكله أكبر مما لو استخدمنا مسامير من الحديد.

يقصد بتآكل المعادن؛ التلف او الانحلال التدريجي الذي يصيب الفلز نتيجة تفاعله كيميائيا أو كهربائيا مع الوسط الموجود فيه للانتقال الى حالة اكثر استقرار عما كان عليه قبل التآكل. يحدث التآكل في المنشأت ببطء شديد وهدوء، ولكن الخسائر التي يسببها تفوق التصور. فمنها: خسائر مادية واقتصادية، ومنها صحية تتعلق بصحة الانسان وتؤثر عليه مباشرة أوعلى البيئة المحيطة به. ولاهمية الموضوع استحدثت اقسام في كليات الهندسة وعلوم الكيمياء لدراسته.

1-3-7 عملية التآكل

التآكل ظاهرة طبيعية نشطة لا يمكن منعها بل فقط تثبيطها وتقليلها للحد منها، وذلك لان المعادن والفلزات في الطبيعة تتواجد اغلبها كخامات والتي عادة ما تكون اكاسيد معدنية او كاربونات او كبريتيدات. ويكون الفلز فيها على هيئة ايون موجب ثم يتم تنقيته واستخلاصه من الخام باخضاع الخامات لعمليات الاختزال بالحرارة او الكهرباء لتصبح ايونات الفلزات الموجبة ذرات متعادلة وبالتالي تختزن هذه الطاقة في الفلز وتكون في وضع مثار يخالف طبيعتها الموجودة عليها في الطبيعة. وعندما تتاح للفلز فرصة من خلال وجوده في وسط مناسب؛ كالرطوبة او الغازات او الضغط عليه ينتقل من الوضع الذري الذي اصبح عليه الى الحالة الايونية التي كان عليها. لذا يتفاعل مع الوسط المحيط به ليرجع على هيئة اوكسيد او اي مركبات اخرى فتتم عملية التآكل.

تمرين 7-6

لماذا لا يمكن منع عملية التآكل ؟



عملية التآكل.

2-3-7 العوامل المؤثرة على التآكل

يعتمد معدل ومدى التآكل على :

1- خواص المعدن .

2- وجود معدن او مادة كقطب سالب .

3- فرق الجهد الكهربائي .

4- نقاوة المعدن .

5- حالته الفيزيائية .

6- المساحات النسبية للقطب السالب والموجب .

7- الحجم النسبي لذرات المعدن واوكسيده او نواتج التآكل الاخرى .

8- قابلية ذوبان نواتج التفاعل .

اما خواص الوسط او المحيط التي تؤثر بصورة كبيرة على التآكل فهي :

1- وجود الرطوبة .

2- PH .

3- تركيز الاوكسجين وايون المعدن .

4- قابلية التوصيل .

5- الطبيعة النوعية للقطب السالب والقطب الموجب .

6- درجة الحرارة .

7- وجود او عدم وجود عامل مثبط .



تروس تعشيق متآكلة .

أن فعل الاملاح والطين على صفائح الحديد والكروم واضحة عند تآكلها لدى اصحاب السيارات ولغرض حل مشاكل التآكل لابد من التعرف على الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل .

3-3-7 الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

نتيجة لاختلاف تركيب وصفات سطح المعدن يتكون فيه مناطق مصعدية (أنودية) تمثل المنطقة المتآكله من السطح والتي تتعرض للجهد اما المناطق غير المتآكله او الاقل تآكلاً فتشكل مناطق مهبطية (كاثودية) .

الجهد الذي يسلط على المعدن اما بشكل دوري كالاهتزاز او الضرب المتكرر أو اللي والثني او الزخم المتكرر على تروس التعشيق (الكير) تنشأ فرقاً في الجهد بين القطبين (المنطقتين) المتكونتين فتتعرض المنطقة الاقل جهداً الى الذوبان او التآكل .

لذلك، فمثلاً يضاف اوكسيد الخارصين الى زيوت التعشيق لمواجهة ذلك التآكل؛ حيث يترسب الخارصين المعدني على سطوح التروس مما يقلل من فرق الجهد الناتج.

تمرين 7-7

لماذا يضاف أوكسيد الخارصين الى زيوت التعشيق؟

يمكن اثبات او التاكدمن تأثير الجهد على معدل التآكل بوضع مسمار في كاشف فروكسيل **Ferroxyl**. حيث يكون هذا الكاشف عبارة عن مزيج من محلول سداسي سيانوفيرات **III** البوتاسيوم ومحلول الفينولفثالين وحيث يجب أن يكون رأس المسمار ونهايته قد تعرضتا للجهد اثناء عملية الانتاج، ويبين الراسب الازرق عند كل من رأس المسمار ونهايته بأن هذه الاجزاء التي تعرضت للجهد اصبحت انودية (القطب الموجب) اما المنطقة على طول المسمار فستكون حمراء اللون، لذلك فهي تبين بانها مساحة كاثودية (القطب السالب).

لقد تم الاستفادة من قابلية او ميل المعدن على التآكل على كشف المحركات المسروقة من السيارات وكذلك تميز الاسلحة من خلال الاستدلال على الارقام الاصلية التي تم اخفائها بطلائها بالمعدن او ازالتها بالحك بعد سرقتها.

ان الفولاذ الواقع في او تحت كل خط من الارقام الاصلية المخفية يبقى تحت الجهد الذي تعرض له اثناء عملية طمس الارقام او اخفائها. ولذلك، فأنه سيكون اكثر أنودية (قطب موجب) من الفولاذ في الاجزاء الاخرى التي لم تتعرض للاجهاد؛ وبالتالي فأن تآكل الفولاذ المجهد سوف يظهر الارقام المخفية عندما توضع عليه ورقة نشا مشبعة بمحلول الكتروليت مع كاشف فروكسيل.

تمرين 7-8

كيف يتم الكشف عن محركات السيارات المسروقة؟

7-3-4 التفاعلات الكهروكيميائية للتآكل

التفاعل المصعدي (الانودي) للمعدن المتآكل هو عبارة عن اكسدة المعدن الى ايونه في بيئة ما. ويوصف هذا التفاعل احياناً بتفاعل ذوبان المعدن او تفاعل ازالة الالكترون.

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$

وفي حالة السبيكة ربما يحدث عدة تفاعلات مصعدية اعتماداً على عدد المعادن المكونة لتلك السبيكة.

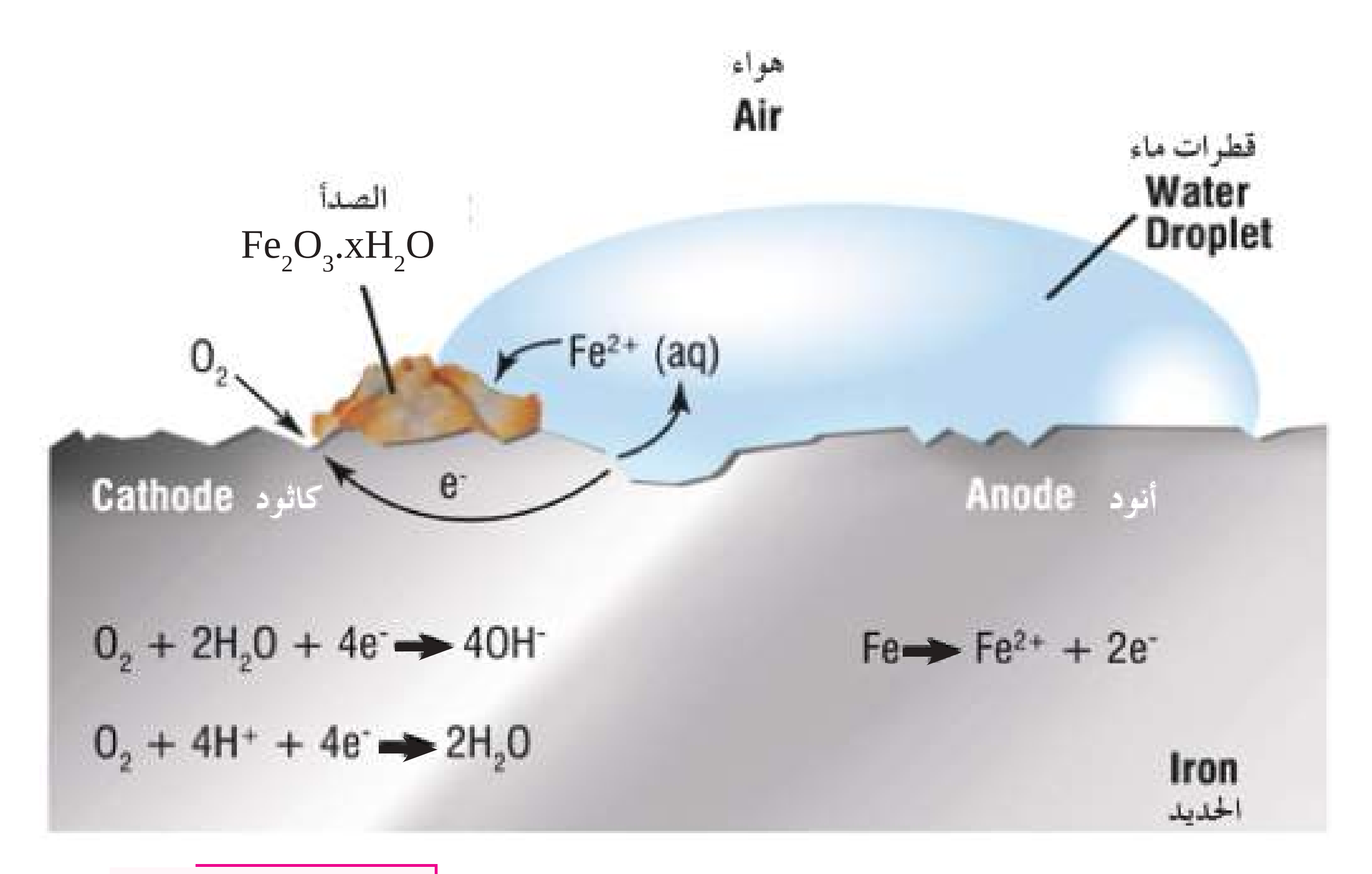
اما التفاعل المهبطي (الكاثودي) فيختلف باختلاف بيئة التفاعل كالاتي:

1- في الوسط الحامضي عندما تكون pH اقل من 5 يتصاعد غاز الهيدروجين

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$$

2- في الاوساط القريبة من المتعادلة ($pH = 5-9$) وكذلك في الاوساط القاعدية التي pH لها اكبر من 9 يكون التفاعل المهبطي عادة اختزال الاوكسجين كما يلي:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$



الشكل 7-10
تفاعل كهروكيميائي للتآكل.

3- في وسط ايونات معدنية هناك احتمالين

أ- يختزل أيون المعدن الى أيون اخر

$$M^{n+} + e^- \longrightarrow M^{(n-1)+}$$

ب- يختزل ايون المعدن الى ذرات المعدن اي يترسب

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M\downarrow$$

ان حدوث التفاعلين المهبطين الاخيرين مرتبط بالجهد الكهروكيميائي للمعدن.

7-3-5 ثرموديناميكية التآكل

لقد طبق علم الثرموديناميك على دراسات التآكل لسنوات عدة من خلال دراسة التغير في الطاقة الحرة ΔG المصاحبة لتفاعل التآكل وذلك من اجل الحكم على تلقائية التآكل من عدمها. وعليه، تكون عملية التآكل تلقائية ومفضلة ثرموديناميكياً عندما تكون ΔG سالبة. واذا ما اخذنا تآكل الحديد في وسط حامضي HCl كمثال، عندما يمكن كتابة كل من تفاعلي الانود والكاثود كما يلي:

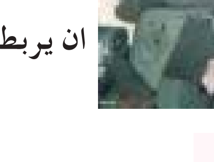
انود $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ_{ox} = +0.44\ V$

كاثود $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$ $\quad E^\circ_{red} = 0\ V$

تفاعلا نصفي الخلية يكونان مصحوبين بتغير في الطاقة الحرة ΔG_{ox} و ΔG_{red} مجموعها ΔG

$$\Delta G = \Delta G_{ox} + \Delta G_{red}$$





تآكل اجزاء حديدية

ولكي يحدث التفاعل يجب ان تكون ΔG كما قلنا سالبة وبافتراض ان الحديد والهيدروجين في حالة اتزان مع ايوناتها ، فان التغير في الطاقة الحرة يمكن ان يربط بجهد القطب عند الاتزان كما يلي :

عند قطب الانود $\Delta G_{ox} = -nFE^{\circ}_{ox}$

عند قطب الكاثود $\Delta G_{red} = -nFE^{\circ}_{red}$

مثال 7-1 : احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

اذا علمت ان جهد الاختزال القياسي $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V$

الحل: التفاعل المعطى في المثال هو تفاعل اكسدة لذا جهده سوف يكون $= +0.44V$

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{ox} = +0.44\ V$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{ox}$$
$$= -2 \times 96500 \times 0.44$$
$$= -84920\ J$$

تمرين 7-9

احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل

$$Cd \longrightarrow Cd^{+2} + 2e^{-}$$

علماً بان جهد اختزال الكادميوم $= -0.4V$

7-3-6 السيطرة على التآكل

يمكن تلخيص بعض القواعد العامة للسيطرة على التآكل كالتالي :

1- اختيار المواد (المعدنية وغير المعدنية) يجب ان يعتمد على خواصها الكيميائية والمحيط (الوسط) الذي ستستعمل فيه وليس على كلفته فقط. حيث يجب عزل المواد المعدنية عن المعادن الاكثر كاثودية اذا كان المعدن فعال. وعندما يتطلب وجوده مع معدن متجانس معه، فأن جهود الاكسدة لهما يجب ان تكون متقاربة ومتماثلة، كما أن وجود طلاء واقياً فوق المعدنين سيقلل من فرص التحفز على السطح.

2- استبعاد الرطوبة، وذلك، بحفظ الاجزاء المعدنية في بلاستك غير نفاذ يحتوي على السليكا النشطة. اما اذا وجدت الرطوبة في المحيط، فيجب استعمال مثبط ما.

3- السيطرة على حامضية او قاعدية المحيط؛ لان كل معدن اقل تآكل عند pH معينة مثلاً القصدير يتآكل بسرعة عندما تكون قيمة pH اعلى من 8.5 .

4- في تصميم المعدات يجب تجنب الزوايا الحادة او نقاط الارتباط المتداخلة او الحواجز والعوارض التي يمكن ان تشكل مساحات ركود تتراكم فيها الاوساخ والترسبات. مثل هذه الاماكن. تؤدي الى حدوث عملية التآكل حيثُ تكون ما يسمى بخلايا التركيز.

5- عندما يكون من غير الممكن تغير طبيعة وسط التآكل، عندها يجب السيطرة على التآكل باستعمال الانودات الذوابة (تصنع من معادن فعالة) كما في السفن؛ حيث تثبت قضبان من المغنسيوم على جوانب السفن لحماية البدن من التآكل او غمس المغنسيوم في غلايات الماء المنزلي لتجنب الصدأ الناتج عن الماء، او قطع من الكالسيوم لمنع تآكل الاجزاء الداخلية لمحرك السيارات او باستعمال طريقة الحماية الكاثودية وهي طريقة تتضمن توجيه تيار يحول المعدن المتآكل من كونه انوداً (قطب موجب) الى كاثود (قطب سالب). وهذا النوع من الحماية ذا قيمة خاصة للهياكل المدفونة مثل خطوط الانابيب والسفن المتوقفة والخزانات حيث يوجه تيار مباشر الى انود ما عادة كرافيت او حديد غني بالسليكون.

تمرين 7-10

ما المقصود بالحماية الكاثودية؟



تآكل السفن.

7-3-7 المثبطات

مثبط التآكل **مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة الى وسط التآكل للحد من سرعة تآكل المعدن فيه** من خلال عمله على سطح المعدن او قريبا منه وذلك بإزالة المواد المسببة للتآكل منه، ويمكن اعتبار المثبط كعامل مضاد في فعله لفعل العامل المساعد حيث يقلل او يوقف التفاعل.

تقسم مثبطات التآكل حسب طبيعتها الكيميائية الى:

1- مثبطات عضوية: مثل الغرويات العضوية؛ حيث تكون طبقات واقية بالامتصاص. فالقواعد العضوية مثل الامينات والبيردين التي تكون ايونات موجبة تربط نفسها من خلال ذرة النتروجين الى السطح الكاثودي.

2- مثبطات غير عضوية: مثل سليكات الصوديوم Na_2SiO_3 تضاف بتراكيز قليلة الى المحاليل الملحية المنقولة بالانابيب لتقليل التآكل فيها والحد من مشكله النضح من الانابيب الى حد كبير. وكذلك بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa التي تستخدم كمثبط لتآكل حديد الصلب كما ان 1.5 ٪ بنزوات الصوديوم مع 0.1 ٪ من نترات الصوديوم القاعدية تستخدم في محلول مانع التجميد وكذلك هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ الذي

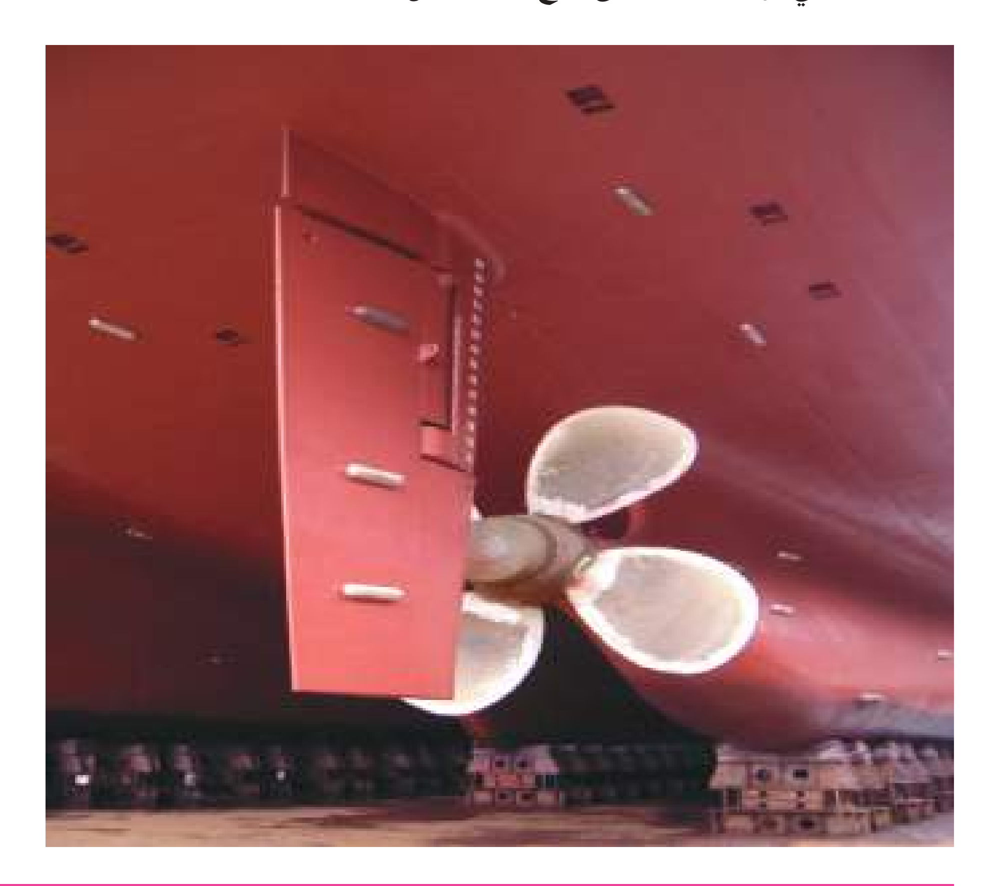
هل تعلم

تعتبر كلوريدات المعادن القاعدية بصورة خاصة مؤذية للعديد من المعادن والسبائك، حيث يعمل ايون الكلوريد على تحطيم الغشاء الخامل الواقي على سطح المعدن وعلى العكس يمكن ان تكون بعض الأنيونات ناتج تفاعل غير ذائب يحمي المعدن وهذا يعني انها تعمل كمثبط لعملية التآكل.

تمرين 7-11

ما المواد المستخدمة في محلول مانع التجمد؟

يمكن ان يعمل كمثبط كاثودي لتسببه في ترسيب $CaCO_3$ في المياه الحامضية الحاوية على عسرة مؤقتة او CO_2 الذائب. حيث تنجذب الدقائق الغروية لكاربونات الكالسيوم المشحونة بشحنة موجبة الى مناطق الكاثود مما يتسبب في ترسبها هناك الى قطع تيار التآكل.



مثبطات تآكل تستخدم لحماية السفن.

4-7 الطلاء والاصباغ

تستخدم عملية الطلاء لحماية الادوات من التلف والتآكل وذلك بطلاء الاسطح الخارجية لها لكونه غشاء كيميائياً يعمل على مقاومة العوامل التي تسبب التلف والتآكل. فالطلاء **منتج كيميائي عبارة عن دقائق ناعمة غير شفافة تكون محاليل عالقة في سائل يسمى الحامل(الوسيط) Vehicle**. تعمل هذه الدقائق على تغطية السطح الخارجي، اما السائل الحامل فيوفر الغشاء الواقي والرابط بين هذه الدقائق والسطح.

تتوافر الطلاءات الحديثة الآن بعدة انواع. منها الذي يقاوم الحرارة باضافة مواد معينة او طلاءات خاصة لمحيط قاعدي او حامضي من اهمها الطلاء الزيتي والطلاء المائي.

طلاءات مختلفة الالوان.



1-4-7 الطلاء الزيتي Oil Paint

يعتبر هذا النوع من الطلاء الواقي الرئيسي للاستعمال الخارجي ويتألف من :

اولاً : الصبغات Pigments

العمل الرئيسي للصبغة في الطلاء هو اعطاء لون الطلاء المميز ، ويؤثر التركيب الكيميائي لها وتوزيعها الحجمي وكذلك شكل دقائقها ونسبتها الى الحامل على خواص الطلاء والصفات المهمة للصبغات هي :

1- اللون .

2- قدرتها على اخفاء السطح المطلي .

3- امتصاص الزيت الذي يمثل كمية الزيت اللازمة لترطيب وزن قياسي من الصبغة بحيث سينساب او يكون سائل مستعلق .

4- السلوك الكيميائي لها .

هل تعلم

يتأثر اللون بامتصاص الضوء وانعكاسه فالصبغة الزرقاء تعكس بصورة اساسية الجزء الازرق من الطيف الشمسي في حين تمتص الاخضر والاصفر والاحمر ويمكن ان لا يقتصر الامتصاص والانعكاس للحزم الضوئية على لون واحد فمثلاً الصبغة البروسية الزرقاء تعكس بعض الاشعة الخضراء وكذلك يفصل اصفر الكروم غير انه يمتص بعض الاخضر والاحمر وكل الموجات الزرقاء غير انه يعكس الاصفر ليعطي ظله السائد .

كانت الصبغات في البداية عبارة عن اتربة ملونة او معادن بينما تحتوي الطلاءات الحديثة على عدد معين من الصبغات غير العضوية الصناعية وعدد اقل من الصبغات العضوية وتقسم حسب لونها الى :

أ- الصبغات البيضاء

صبغة الرصاص البيضاء المفضلة لسنوات عدة ، هي كاربونات الرصاص القاعدية . ويجب ان لا تستخدم في طلاءات المطابخ لاحتوائها على الرصاص وهناك ايضاً كبريتيد الخارصين ZnS الذي ينتج حسب التفاعلات

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

$$ZnCl_2 + BaS \longrightarrow ZnS + BaCl_2$$

تمتاز هذه الصبغة بقدرة على الاخفاء جيدة ولا تتأثر بكبريتيد الهيدروجين .

ب- الصبغات الحمراء

هناك عدد من الصبغات اكثرها اهمية هي اوكسيدات الحديد الطبيعية (خام الهيماتايت) والمحضرة صناعياً كصبغة الرصاص الاحمر التي تحضر من تسخين الرصاص الابيض



صبغات ملونة .

$$3pb(OH)_2 + 3pbCO_3 + O_2 \longrightarrow 2pb_3O_4 + 3H_2O + 3CO_2$$

وتستعمل كصبغة اولية للسطوح المعدنية وذلك لكونها مادة مضادة للتآكل .

جـ- الصبغات السوداء

يكون السخام (السناج) في معظم الصبغة السوداء . كما تستخدم كرومات النحاس مع ثنائي اوكسيد المنغنيز في تكوين صبغة سوداء ثانية مع الحرارة ، وهي افضل لطلاء المعادن من اسودادات الكاربون .

ثانياً: السائل الحامل للصبغة The Vehicle

هي زيوت دهنية غير مشبعة منها زيت بذور الكتان وزيت الخروع ، زيت الصويا، زيت التانغ (زيت خشب الصين) وزيوت اخرى.

تحتوي بذور الكتان على 32 الى 43٪ زيت ومعظم الزيت يستخلص بالضغط والحرارة مع بعض المواد الجيلاتينية التي يمكن ازالتها بترشيح الزيت وتترك بذور الكتان الخام لفترة طويلة نسبياً يتم خلالها ترسب المواد الجيلاتينية. ليستعمل زيت بذور الكتان في الطلاء مع أو بدون صبغة لاحظ الشكل(7-11).

تمرين 7-12

ما العوامل التي تؤثر على خواص الطلاء؟



الشكل 7-11

عملية استخلاص الزيت.

تختلف السوائل الحاملة للصبغة الواحد عن الآخر ويمكن تمييز جودة الحامل المستخدم في الطلاء بالاعتماد على :

1- رقم اليود Iodine Number

يمثل هذا الرقم عدد مليغرامات اليود الممتص من قبل غرام واحد من الزيت وبذلك يمكن تحديد درجة الاشباع وبالتالي ميل الزيت الدهني على امتصاص الاوكسجين والجفاف وكلما زاد رقم اليود تبين جودة الحامل المستخدم.

2- رقم التصبن Saponification

يمثل عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المستعملة لكل غرام زيت حيث يتم تسخين عينة من الزيت مع كمية مقاسة من KOH المذابة في الكحول، حيث ان القاعدة تتفاعل مع الزيوت الدهنية منتجة الصابون والزيادة في KOH يتم تحديدها بالمعايرة مع حامض قياسي.

تمرين 7-13

ما اهمية رقم التصبن؟

يمكن معرفة اهمية رقم التصبن اذا علمنا ان الزيت المعدني (مثل زيت البارافين) هو هيدروكاربون لا يتفاعل مع KOH، لذلك رقم التصبن له يساوي صفر اما الزيوت الدهنية فتملك رقم تصبن يتراوح من 150 الى 195 لذا فان رقم التصبن المنخفض يشير الى وجود كمية كبيرة من المخفف او ان الطلاء مغشوش وبهذا الفحص يتم معرفة جودة الطلاء.

ثالثاً: المخففات Thinners

مركبات كيميائية تستعمل لتقليل لزوجة زيوت التجفيف ، زيادة تغلغل الحامل وزيادة قابلية ذوبان المواد المعدنية التي يرغب باضافتها الى الحامل . ومن المخففات :

1- التوربنتين Turpentine

من اقدم المخففات واوسعها انتشاراً في الطلاءات الزيتية المركبات الرئيسة للتوربنتين هي الفا بينين و بيتا بينين وكاما فين

2- الكحوليات البترولية Petroleum Spirits

مخففات ذات لزوجة منخفضة تغلي في درجة حرارة بين $^{\circ}C$(150-200) وعندما يجف غشاء الطلاء فأن هذا النوع من المخففات يفقد بالتبخر .

رابعاً: المجففات Driers

عوامل مساعدة في عملية التجفيف اي امتصاص الاوكسجين وعادة هي صابونيات معدنية او راتنجية والمجففات اليابانية عبارة عن محاليل هذه المركبات في البنزين. تعتبر مجففات الفناديوم اسرع بمقدار مرتين ونصف من مجففات المنغنيز وخمس مرات بقدر مركبات الرصاص والكمية الكبيرة من المجفف تجعل الطلاء يميل لتكوين اغشية صلبة ولماعة.



تحضير مجففات الفناديوم في المختبر .

7-4-2 الطبيعة الكيميائية لزيوت التجفيف

جميع زيوت التجفيف دهنية تركيبها الكيميائي عبارة عن أستر نتج من تفاعل الكليسرول مع حوامض كاربوكسيلية غير مشبعة تحتوي على اصرة مزدوجة او اكثر. عندما يتعرض الزيت الى الهواء فانه يتم امتصاص الاوكسجين ويكون بيروكسايد عضوي. ومن امثلة الحوامض الكاربوكسيلية غير المشبعة حامض اللينولك **Linoleic acid** صيغته الكيميائية $C_{17}H_{31}COOH$.

ملاحظة : الكليسرول صيغته

$$\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{CH_2}} - \underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{CH}} - \underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{CH_2}}$$

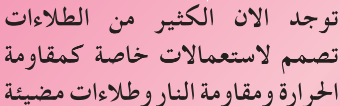
الصيغة التركيبية له

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

وعند تعرضه للهواء فانه يكون بيروكسايد عضوي

$$CH_3-(CH_2)_4-\underset{\underset{O\,-\,O}{|\quad\;\;|}}{CH-CH}-CH_2-\underset{\underset{O\,-\,O}{|\quad\;\;|}}{CH-CH}-(CH_2)_7-COOH$$

يعمل البيروكسايد العضوي كعامل مساعد يعجل التجفيف او يكون الغشاء المستقر الصلب للطلاء وتعتمد مسامية الغشاء على طبيعة وتركيز زيت التجفيف وأغشية زيت التانغ اقل نفاذية من التي تتكون من زيت بذور الكتان.



هل تعلم

توجد الان الكثير من الطلاءات تصمم لاستعمالات خاصة كمقاومة الحرارة ومقاومة النار وطلاءات مضيئة او ضد نمو الفطريات وكذلك طلاءات تبين او تدل على درجة الحرارة.

3-4-7 الطلاء المائي Water Paint

تكون الطلاءات المائية الحامل فيها عبارة عن محلول مائي يحتوي على:

1- بروتين مثل بروتين الصويا.
2- مذيبات البروتين.
3- مواد حافظة واخرى مانعة للعفن.
4- صبغة يمكن ان تتعلق بالحامل.
5- زيت تجفيف.

الشد بين سطوح الصبغة والحامل والمواد الاخرى يتم السيطرة عليه وتعديله حسب المطلوب وذلك باضافة عوامل فعالة سطحية بحيث تذهب الصبغة الى السطح البيئي مغلفة سطح قطرات زيت التجفيف وتمتاز الطلاءات المائية بانها:

1- لها فترة جفاف قصيرة ورائحتها قليلة
2- يمكن العمل بها بسهولة بواسطة الفرشاة وتنظيف الفرشاة تتم بطريقة سهلة
3- يمكن استعمال الماء كمخفف
4- تنظيف البقع الناتجة عنها يكون بسهولة وذلك باستخدام قطعة قماش رطبة.
5- تمتلك الطلاءات المائية بصورة عامة قدرة قوية على اخفاء السطوح التي تغطى بها بسبب ترتيب الصبغة في الغشاء الجاف.



طلاءات مائية.

5-7 العوامل المساعدة (المحفزة)

الحفاز (العامل المساعد) مادة تزيد من سرعة التفاعل دون ان تتغير كيميائياً بشكل دائم، لقد ساهم الكيميائيون في تطوير المحولات (العوامل) المساعدة حيث ان صناعات اقتصادية كثيرة تعتمد عليها كالتكسير واعادة التكوين التي تزودنا بانواع البنزين المختلفة التي نستخدمها في السيارات، وفي هدرجة الزيوت النباتية لانتاج الزيت الصناعي، وايضا في صناعة وانتاج الامونيا بعملية هابر.
كما ان في بلاد عديدة اصبح من الضروري قانونياً وجود هذه المحولات المساعدة في عوادم (صالنصات) السيارات الحديثة حيث ان الاحتراق غير التام للبنزين ينتج غاز CO السام كما يتكون غاز NO السام عند درجات حرارة مرتفعة داخل المحرك في حـــــوالي $1000\ ^{o}C$ التي تكون كافية لكل من N_2 و O_2 لتكوينه.
وان لم يتم التخلص من CO و NO والهيدروكاربونات غير المحترقة تودي الى تكوين الضباب (الضوء كيميائي). هذا الضباب اصبح من اكثر الملوثات التي تؤدي الى ايذاء الانسان والحيوان والنبات.
العامل المساعد يمكن ان يكون غالي الثمن حيث انه مصنع من سبيكة البلاتين والراديوم و البلادميوم ونتيجة الابحاث للمهندسين الكيميائيين تمت صناعة حفاز من اكاسيد العناصر الانتقالية كاوكسيد الكروم الذي يؤدي الى كفاءة تحويل مماثلة عند وضعها على عوادم السيارات.
كما تم استخدام عنصر الحديد المفتت كعامل مساعد في الصناعة عند انتاج غاز الامونيا بطريقة هابر.
تعتبر العناصر الانتقالية عوامل مساعدة فعالة بسبب:
1- لها العديد من حالات التأكسد وبالتالي يسهل عليها نقل الالكترونات وبالتالي خفض طاقة التنشيط وزيادة سرعة التفاعل.
2- تستطيع ان ترتبط بالعديد من الايونات والجزيئات في مدى واسع وبالتالي تكون اعداداً مختلفة من الاواصر وبالتالي يمكن ان تؤدي الى ربط والتحام المواد المتفاعلة في مكان التفاعل.

تمرين 7-14
لماذا توضع محولات مساعدة في عوادم السيارات؟

هل تعلم
عند استخدام قطعة جديدة من قطع معدنية مصنوعة من نفس المعدن الا ان هذه القطع استعملت لمدة معينة وأعتادت على الجهود المستمرة اثناء الاستعمال فأن التآكل يحدث في القطعة الجديدة دون القطع القديمة ولقد لوحظ ذلك في جسر معلق نصب على نهر الفرات فلقد وجد ان القطع الجديدة التي ادخلت في السلاسل تآكلت اسرع من حلقات السلسلة القديمة.

اسئلة الفصل السابع

7-1 ما المقصود بكل مما يأتي: التخثير، الطلاء، كاشف فروكسيل، الفلترة، التآكل، رقم اليود، الضوء الكيميائي، الانودات الذوابة، رقم التصبن.

7-2 علل ما ياتي:

1. استخدام هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ كأحد المثبطات غير العضوية.
2. تعتبر العناصر الانتقالية عوامل مساعدة فعالة.
3. يغمس المغنسيوم في غلايات الماء المنزلي.
4. عدم استخدام الطلاءات التي تحتوي على صبغة الرصاص البيضاء في طلاءات المطابخ.
5. اهمية دراسة ومعرفة اسباب التآكل.
6. استخدام خلاطات او وحدات مزج في محطات معالجة المياه.
7. استخدام الصبغات الحمراء كصبغة اولية للسطوح المعدنية.
8. الطلاءات المائية لها القدرة على اخفاء السطوح التي تغطي بها.
9. اضافة عوامل فعالة سطحية الى الطلاءات المائية.

7-3 اذكر ثلاث قواعد للسيطرة على التآكل.

7-4 ما الذي يجعل عوامل التخثير اكثر فعالية؟ بين ذلك؟

7-5 ما المقصود بالمثبطات وما انواعها حسب طبيعتها الكيميائية؟

7-6 اذكر محتويات الحامل في الطلاءات المائية؟

7-7 عدد:

1. الصفات المهمة للصبغات.
2. معدل ومدى التآكل.

7-8 بين الطبيعة الكيميائية لكل من:

1. كيفية حدوث التآكل.
2. زيوت التجفيف.

7-9 اذكر مميزات الطلاء المائي؟

7-10 بين التفاعلات الكهروكيميائية للتآكل؟

7-11 املأ الفراغات الاتية بما يناسبها:

1. عوامل التخثير ذات طبيعة حامضية وهي تتفاعل مع .... المسببة للعكرة.
2. عملية المزج السريع لانتشار المادة الكيميائية المخثرة في كل اطراف الماء تدعى ....
3. تآكل الخارصين والحديد .... من تآكل النحاس.
4. تمتاز صبغة ZnS بقدرة على .... جيدة وكذلك لا تتأثر ....
5. من المخففات المستعملة في صناعة الطلاء .... و ....
6. يستخدم عنصر .... كعامل مساعد عند انتاج غاز الامونيا بطريقة هابر.
7. يعتبر التوربنتين من اقدم المخففات واوسعها انتشاراً في الطلاءات البيئية والمركبات الرئيسية للتوربنتين هي .... و .... و ....

الرموز و الكُتل الذرية لبعض العناصر

الكتلة الذرية	الرمز	العنصر	الكتلة الذرية	الرمز	العنصر
254	Es	Einsteinium	227	Ac	Actinium
167	Er	Erbium	27	Al	Aluminium
152	Eu	Europium	243	Am	Americium
253	Fm	Fermium	122	Sb	Antimony
19	F	Fluorine	40	Ar	Argon
223	Fr	Francium	75	As	Arsenic
157	Gd	Gadolinium	210	At	Astatine
70	Ga	Gallium	137	Ba	Barium
73	Ge	Germanium	247	Bk	Berkelium
197	Au	Gold	9	Be	Beryllium
178.5	Hf	Hafnium	209	Bi	Bismuth
4	He	Helium	11	B	Boron
165	Ho	Holmium	80	Br	Bromine
1	H	Hydrogen	112	Cd	Cadmium
115	In	Indium	40	Ca	Calcium
127	I	Iodine	249	Cf	Californium
192	Ir	Iridium	12	C	Carbon
56	Fe	Iron	140	Ce	Cerium
84	Kr	Krypton	133	Cs	Cesium
139	La	Lanthanum	35.5	Cl	Chlorine
259	Lr	Lawrencium	52	Cr	Chromium
207	Pb	Lead	59	Co	Cobalt
7	Li	Lithium	63.5	Cu	Copper
175	Lu	Lutetium	254	Cm	Curium
24	Mg	Magnesium	162.5	Dy	Dysperosium

الرموز و الكُتل الذرية لبعض العناصر

العنصر	الرمز	الكتلة الذرية	العنصر	الرمز	الكتلة الذرية
Manganese	Mn	55	Ruthenium	Ru	101
Mendelevium	Md	101	Samarium	Sm	150
Mercury	Hg	201	Scandium	Sc	45
Molybdenum	Mo	96	Selenium	Se	79
Neodymium	Nd	144	Silicon	Si	28
Neon	Ne	20	Silver	Ag	108
Neptunium	Np	237	Sodium	Na	23
Nickel	Ni	59	Strontium	Sr	88
Niobium	Nb	93	Sulfur	S	32
Nitrogen	N	14	Tantalum	Ta	181
Nobelium	No	253	Technetium	Tc	99
Osmium	Os	190	Tellurium	Te	128
Oxygen	O	16	Terbium	Tb	159
Palladium	Pd	106	Thallium	Tl	204
Phosphorus	P	31	Thorium	Th	232
Platinum	Pt	195	Thulium	Tm	169
Plutonium	Pu	242	Tin	Sn	119
Polonium	Po	210	Titanium	Ti	48
Potassium	K	39	Tungsten	W	184
Praseodymium	Pr	141	Uranium	U	238
Promethium	Pm	145	Vanadium	V	51
Protactinium	Pa	231	Xenon	Xe	131
Radium	Ra	226	Ytterbium	Yb	173
Radon	Rn	222	Yttrium	Y	89
Rhenium	Re	186	Zinc	Zn	65
Rhodium	Rh	103	Zirconium	Zr	91